

0-734014-1

На правах рукописи



Карасик Андрей Анатольевич

**ЦИКЛИЧЕСКИЕ  $\beta$ -ГЕТЕРОАТОМНЫЕ ФОСФИНЫ В  
КООРДИНАЦИОННОЙ ХИМИИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Казань-2003

Работа выполнена в Институте органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
Казанского научного центра Российской Академии Наук

Научный консультант: член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук  
*О.Г.Синяшин*

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН, профессор  
*В. Н. Чарушин,*

член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук  
*М. П. Егоров*

доктор химических наук, профессор  
*В.Ф. Миронов*

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С.Курнакова РАН

Защита диссертации состоится «13» марта 2003 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного Совета Д212.081.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина по адресу 4200008, Казань, ул. Кремлевская, 18. Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Отзывы на диссертацию просим направлять по адресу 420008. Казань, ул. Кремлевская, 18. Научная часть КГУ.

Автореферат разослан «7» февраля 2003 года.

Ученый секретарь диссертационного Совета  
доктор химических наук, профессор



И.В.Коновалова.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Стремительное развитие металлоорганической и координационной химии, а также связанных с ними областей катализа и радиофармации обусловлено интенсивным развитием химии новых полифункциональных лигандов. Лиганды содержащие два и более различающихся по своей природе донорных центра называют «гибридными». Интерес к гибридным фосфиновым лигандам понятен, учитывая уникальную стабильность координационной связи М-Р в комплексах переходных металлов в различных степенях окисления и координационных состояниях. При реализации связывания только с участием атома фосфора функциональная группа придает специфические химические (темплатные превращения лигандов, синтез би- и полиядерных комплексов) и физические (например оптико-механические, электрохимические и магнитные характеристики, растворимость и т.п.) свойства металлокомплексам, увеличивает вероятность вторичных взаимодействий комплекса с субстратом или реагентом в ходе каталитического процесса. При бидентатном связывании гибридный фосфиновый лиганд генерирует асимметрию лигандного окружения центрального иона переходного металла, а также способен к быстрой и обратимой диссоциации координационной связи металла с функциональной группой (хемилабильность) с образованием электрононенасыщенных комплексов.

Известно, что взаимное влияние атомов, входящих в состав цикла, заметно сильнее, а их реакционная способность существенно изменяется по сравнению с ациклическими аналогами. Кроме того, циклическое строение обычно ограничивает конформационную подвижность молекулы в целом. Хотя химия гибридных фосфинов развивается достаточно интенсивно, практически отсутствуют систематические исследования в области гетероциклических фосфиновых лигандов, т.е. лигандов, в которых атом фосфора и несколько донорных атомов другой природы (N, O) входят в состав цикла.

Реакции конденсации первичных фосфинов с формальдегидом и, затем, с третьим реагентом (первичный амин, производные борных кислот) являются отличным синтетическим инструментом для конструирования циклических  $\beta$ -гетероатомных фосфинов. Реакционная способность, конформационное поведение и биологическая активность этих соединений изучены достаточно подробно. Представляло интерес изучить их комплексообразующую способность по отношению к основным типам координационных соединений и выявить потенциальные возможности данного типа гибридных лигандов для конструирования металлокомплексов с заданными свойствами.

Интерес к координационной и металлоорганической химии циклических  $\beta$ -гетероатомных фосфинов обусловлен несколькими факторами:

а) наличием нескольких близкорасположенных донорных атомов различной природы (фосфор, азот или кислород) и возможностью образования слабых дополнительных связей между гетероатомом и атомом переходного металла;

б) включением донорных атомов в циклические структуры, что ограничивает возможности пространственного расположения их НЭП и придает определенную структурную жесткость этим лигандам, формируя геометрию координационного центра;

в) открывающейся перспективой изучения конформационного поведения гетероциклических лигандов в координационной сфере металла - малоизученного типа лигандной подвижности с возможным влиянием на стерическую загруженность центрального иона и реализацию вторичных взаимодействий в металлокомплексе;

г) возможностью темплатных превращений на матрице переходного металла, связанных с пространственной близостью нескольких лигандов;

д) синтетическими возможностями целевого конструирования лигандов, придающих специфические свойства металлокомплексу, такие, как хиральность и водорастворимость.

Вышесказанное свидетельствует об актуальности систематического исследования реакций комплексообразования, изучения строения комплексов циклических  $\beta$ -гетероатомных фосфиновых лигандов и особенностей их динамического поведения в координационной сфере переходных металлов.

Целью настоящей работы является введение в практику металлоорганической и координационной химии, а так же связанные с ними области гомогенного катализа, ряда новых гибридных гетероциклических фосфиновых лигандов, полученных в результате циклизации бис(оксиметил)фосфинов (продуктов конденсации первичных фосфинов и формальдегида). Для достижения поставленной цели были получены и детально изучены металлокомплексы этих лигандов с переходными металлами в различных степенях окисления и имеющих основные типы координационных полиэдров, рассмотрены их динамическое поведение в растворах (конформационная изомерия, таутомерия, металлотропия) и определены основные стерические и электронные параметры этих необычных лигандов, т.е. создана теоретическая основа для надежного предсказания свойств и управления строением и реакционной способностью металлокомплексов  $\beta$ -гетероатомных циклических фосфиновых лигандов за счет специфических свойств последних. На основе полученных данных выявлены и развиты наиболее интересные и значимые направления в синтезе и координационной химии циклических  $\beta$ -гетероатомных фосфинов.

В результате проведенных исследований получены следующие новые научные результаты и сформулированы следующие положения, выносимые на защиту:

1. Методы синтеза и строение неописанных ранее комплексов 1,3,5-диазафосфоринанов с бораном, хлоридами никеля(II), палладия(II), платины(II), иодидом меди(I), нитратом серебра(I) и карбонилами молибдена(0), вольфрама(0).
2. Синтез нового типа дифосфиновых лигандов - 1,3,5-азадифосфоринанов и их биядерных комплексов палладия(II) и платины(II).
3. *Цис-транс* изомерия плоско-квадратных комплексов платины(II) с 1,3,5-диазафосфоринанами и определены особенности конформационного поведения 1,3,5-диазафосфоринанов в координационной сфере переходных металлов.



4. Методы синтеза и строение новых комплексов 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с бораном, хлоридами палладия(II) и платины(II), иодидом и семихинолятом меди(I), взаимопревращения полученных комплексов, конформационное поведение циклических лигандов в хелатных P,P-комплексах.
5. Синтез на основе 4,6-дизамещенных 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов, аммоний 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринанов и 1,3,2,5-оксаазониаборатафосфоринанов новые необычных металлокомплексов, содержащих кроме переходного металла дополнительные центры с низколежащими вакантными орбиталями (атомы B(III)).
6. Особенности строения комплексов, конформационного поведения и таутомерных превращений циклических бороксиалкилфосфинов в координационной сфере переходных металлов.
7. Методы получения нового типа водорастворимых хиральных лигандов – N-фосфинометилированных аминокислот (фосфиноаминокислот) бис(диаминометил)фосфинового, 1,3,5-диазафосфоринанового и 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанового рядов. Строение, кислотно-основные свойства и конформационное поведение фосфиноаминокислот в органических растворителях и воде.
8. Новые реакции комплексообразования фосфиноаминокислот с хлоридами никеля(II), палладия(II), платины(II), иодидом меди(I) и карбонилами никеля (0). молибдена(0).
9. Синтез необычных водорастворимых металлосодержащих фосфиноаминокислот на основе ферроценометилфосфина и их трехъядерных комплексов, содержащих в своем составе два переходных металла различной природы.

Практическая значимость. Предложенный круг новых циклических фосфиноаминов и фосфиноаминокислот перспективен для конструирования моно- и биядерных комплексов переходных металлов, включая водорастворимые хиральные комплексы, и безусловно может быть применен в наиболее передовых направлениях катализа, а именно в областях создания водорастворимых катализаторов, легко регенерируемых (re-cycling) в бифазных условиях проведения каталитических реакций, и гетеробиядерных катализаторов с кооперативным действием металлических центров различной природы, а также в катализаторов совмещающих оба этих свойства.

Совокупность полученных в работе результатов и сделанных выводов представляет собой крупное научное достижение, которое заключается в целенаправленном конструировании и выявлении закономерностей комплексообразования новых гибридных циклических  $\beta$ -гетероатомных фосфиновых лигандов 1,3,5-диазафосфоринанового, 1,3,5-азадифосфоринанового, 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанового, 1,3,2,5-диоксaboraфосфинового и 1,3,2,5-оксаазаборатафосфинового рядов и их использовании для развития наиболее перспективных областей координационной и металлоорганической химии переходных металлов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на итоговых конференциях Казанского научного центра РАН (Казань, 1987-2002), XI, XIII, XIV и Международных конференциях по химии фосфора (Таллин, СССР, 1989; Иерусалим, Израиль 1995; Цинциннати, США, 1998; Сендай, Япония, 2001), IX Международном симпозиуме по химии фосфора (Санкт-Петербург, 1993), XIII Совещании по электрохимии органических соединений (Москва-Тамбов, 1994), Симпозиуме по органической химии (Санкт-Петербург, 1995), VI Всероссийской конференции по металлоорганической химии (Нижний Новгород, 1995), Международном конгрессе химических обществ стран Тихого океана, (Гонолулу, США, 1995), XI Международной конференции по химии соединений фосфора (Казань, 1996), Молодежном симпозиуме по химии ФОС (Санкт-Петербург, 1997), Международной конференции памяти Г.К.Борескова "Катализ на пороге XXI века" (Новосибирск, 1997), Всероссийской конференции "Современные проблемы и новые достижения металлоорганической химии" (Нижний Новгород, 1997), Всероссийской конференции "Химия и применение фосфор-, серо- и кремнеорганических соединений" (Санкт-Петербург, 1998), VII Всероссийской конференции по металлоорганической химии (Москва, 1999), Симпозиуме по неклассическим методам окисления (Лейпциг, Германия, 2000), Коллоквиуме по неорганической химии университетов Ганновера, Карлсруэ, Лейпцига, Марбурга и Тюбингена (Хиршегг, Австрия, 2000), Всероссийской конференции "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2001), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ростов, 2001), VI Российской конференции "Механизмы каталитических реакций" (Москва, 2002).

Разработка методов получения оптически активных водорастворимых фосфинов включена в перечень важнейших результатов РАН в области синтетической и элементоорганической химии в 1998 г. (Отчет о деятельности Российской академии наук в 1998 г. Важнейшие результаты в области естественных, технических и общественных наук.-М.-1999.).

Публикации. По материалам диссертации имеется 61 публикаций, в том числе 47 статьи в центральных и международных журналах и тезисы 14 докладов на международных конгрессах, конференциях, совещаниях и симпозиумах. Из 47 статей 33 статьи опубликованы в центральных российских, а 14 - в международных журналах. В отечественных журналах – 177 стр., в зарубежных – 53 стр. Из них примерно 70 % (160 стр.) написаны лично автором.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 359 страницах машинописного текста и включает 14 таблиц, 42 рисунка и библиографию из 420 ссылок, состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы.

Глава 1 представляет собой литературный обзор, обобщающий и классифицирующий данные об особенностях строения и реакционной способности гибридных фосфиновых лигандов в комплексах переходных металлов, а так же основным направлениям использования этих лигандов в современной координационной и металлоорганической химии.



Глава 2 посвящена координационной химии циклических N-содержащих фосфинов 1,3,5-диазафосфоринанового, 1,3,5-азадифосфоринанового и 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанового рядов. В главе 2 описаны методы получения и строение комплексов указанных выше лигандов с бораном и переходными металлами в различных степенях окисления (от 0 до +2) и с различными конфигурациями центральных ионов (тетраэдр, плоский-квадрат и октаэдр), показаны темплатные превращения и конформационное поведение гибридных лигандов в координационной сфере переходного металла и обсуждены основные стереоэлектронные параметры циклических лигандов.

Глава 3 посвящена координационной химии циклических O-содержащих фосфинов 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанового, 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринанового и 1,3,2,5-оксаазаборатафосфоринанового рядов. В главе 3 описаны методы получения и строение ряда исходных гибридных фосфинов и их комплексов с бораном и переходными металлами в различных степенях окисления (от 0 до +2) и с различными конфигурациями центральных ионов (тетраэдр, плоский-квадрат и октаэдр), показаны необычные таутомерные превращения и особенности конформационного поведения координированных лигандов, обсуждены основные стереоэлектронные параметры циклических лигандов.

Глава 4 посвящена синтезу, строению и комплексообразующей способности гетероциклических фосфиноаминокислот - нового типа водорастворимых, хиральных фосфиновых лигандов.

Глава 5 — экспериментальная часть.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Глава 1. Гибридные фосфиновые лиганды в координационной и металлорганической химии.**

Первая глава представляет собой литературный обзор, обобщающий и классифицирующий данные об особенностях строения и реакционной способности гибридных фосфиновых лигандов в комплексах переходных металлов, и представлены основные направления использования этих лигандов в современной координационной и металлоорганической химии.

### **Глава 2. Координационная химия циклических N-содержащих фосфинов.**

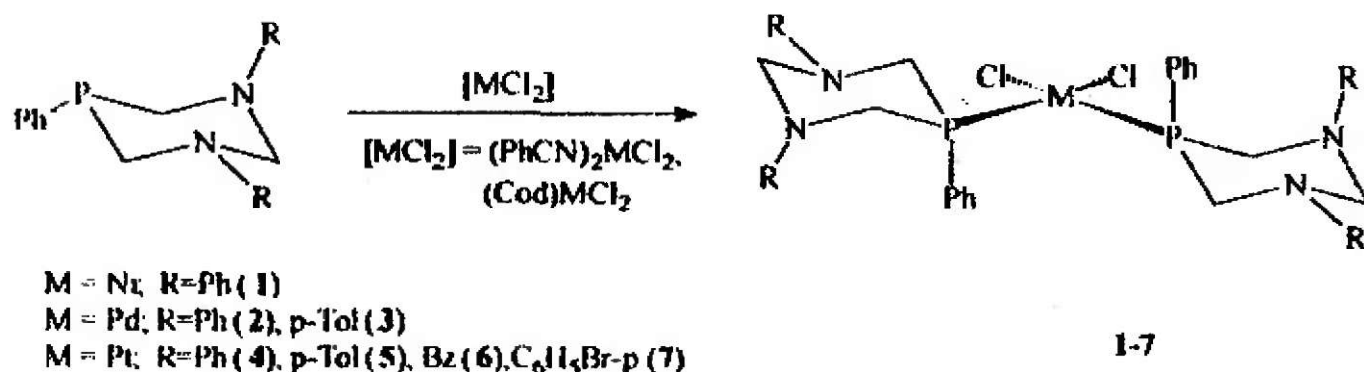
N-содержащие гетероциклические фосфины могут быть легко получены по реакции типа Манниха при конденсации фосфина ( $\text{PH}_3$ ) или первичных фосфинов с формальдегидом и первичными аминами. Отличительными чертами соединений этого типа являются их высокая устойчивость к окислению и гидролизу, а также зависимость их пространственного строения и конформационного поведения от взаимодействий в системе  $\text{P}-\text{CH}_2-\text{N}$ .

#### **2.1. Синтез и особенности строения комплексов переходных металлов с 1,3,5-диазафосфоринанами.**

# Синтез комплексов переходных металлов с 1,3,5-диазафосфоринами.

1,3,5-Диазафосфоринаны – шестичленные циклические соединения, имеют в цикле три гетероатома: атом фосфора и два атома азота и относятся к гибридным лигандам, поскольку они имеют донорные атомы различной природы. Эти соединения представляют собой легко синтезируемые кристаллические вещества, устойчивые к кислороду воздуха и гидролизу. Модельные реакции 1,3,5-диазафосфоринанов с дибораном показали, что они являются полидентатными лигандами и образуют достаточно устойчивые аддукты как по атому фосфора, так и по атомам азота.

Расчет конического угла Толмана для гипотетического комплекса свободного лиганда в основной конформации дал значение равное  $182^\circ$ . Такая величина конического угла относит 1,3-диарил-5-фенил-1,3,5-диазафосфоринаны к объемным, стерически загруженным лигандам, что должно было проявиться в реализации преимущественно либо комплексов только с одной молекулой лиганда, либо в *транс*-расположении двух молекул лиганда, связанных с одним центральным ионом. Однако, данные комплексообразования свидетельствуют об обратном. Реакции 1,3-ди-*R*-5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринанов с хлоридами Ni(II), Pd(II) и Pt(II) приводят исключительно к *цис*-комплексам  $L_2MCl_2$  ( $M = Ni(II)$  (1), Pd(II) (2-3), Pt(II) (4-7)). *Цис*-расположение лигандов устанавливалось на основании данных длинноволновой ИК спектроскопии (наличие  $\nu_s(M-Cl)$  и  $\nu_{as}(M-Cl)$ ), величины прямой КССВ  $^1J(^{195}Pt-^{31}P)$  в спектрах ЯМР  $^{31}P$ , а для соединений 3 и 4 подтверждалось РСА.



Оказалось, что в зависимости от растворителя комплекс 4 может быть выделен в виде двух конформационных изомеров 4а и 4в (рис. 1, 2.), отличающихся расположением заместителей относительно гетероцикла.

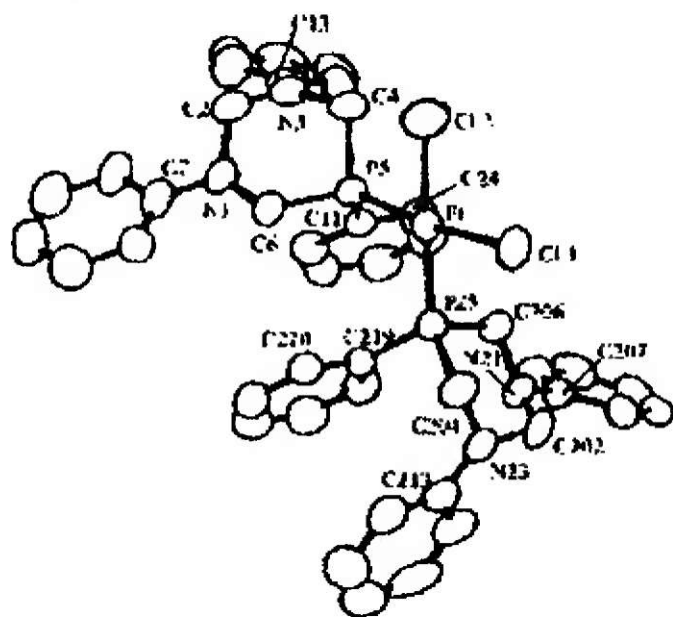


Рис. 2. Структура 4в

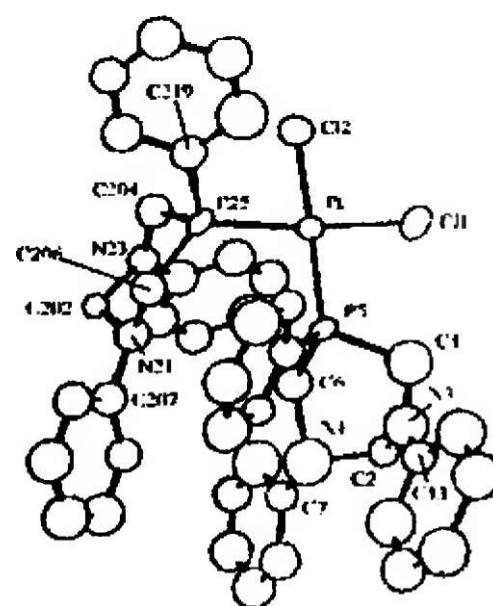
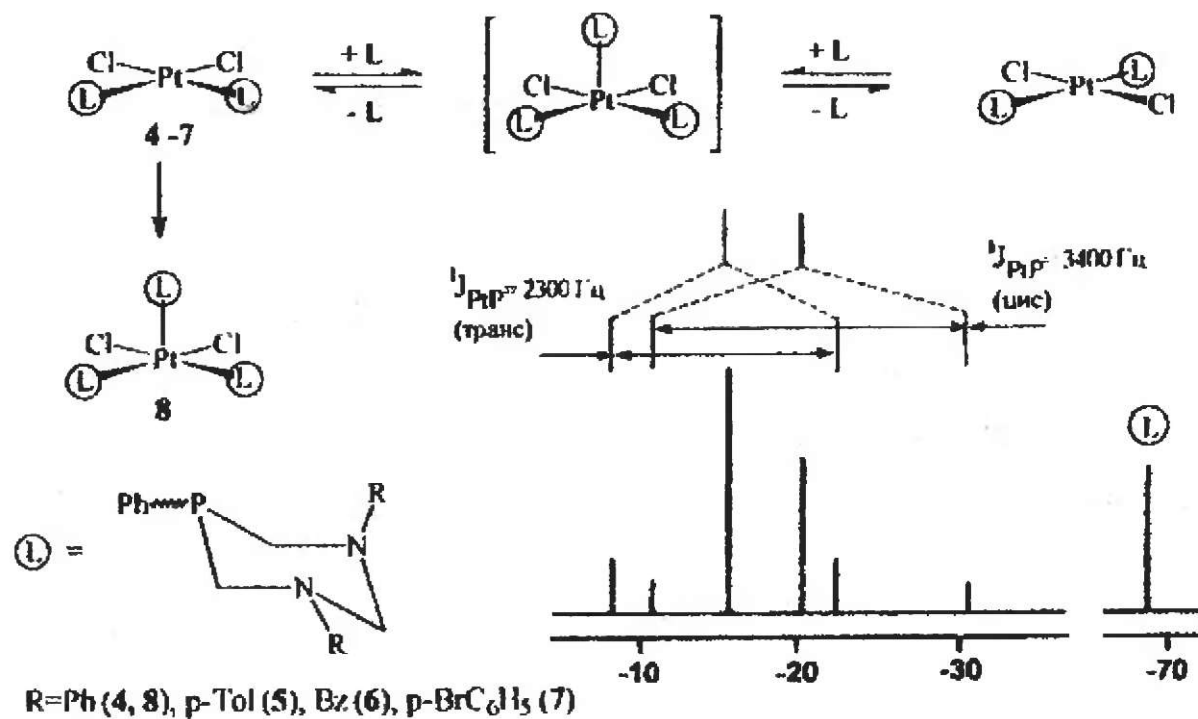


Рис. 1. Структура 4а



Ранее нами было обнаружено, что при синтезе комплекса **4** в гетерофазных условиях, и, соответственно, в условиях избытка лиганда на начальных стадиях реакции, наблюдалось образование кристаллов красного цвета, которые в ходе процесса превращались светло-желтый *цис*-комплекс **4**. Оказалось, что в результате взаимодействия 4 молей 1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринана (L) с 1 молем  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$ , а также L с комплексом **4** ярко-красное вещество **8** образуется с отличными выходами. Состав **8**

соответствует кристаллогидрату комплекса дихлорида платины (II) с тремя молекулами 1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринана. Данные ИК спектроскопии в дальней области не позволяют однозначно определить конфигурацию центрального иона комплекса **8**.



Соединение **8** растворяется в ДМФА, MeCN и  $\text{CHCl}_3$  с изменением окраски от ярко-красной до светло-желтой, при этом в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  при комнатной температуре, наблюдается уширенный синглет с двумя сателлитами ( $\delta^{31}\text{P}$  в области -18 : -20 м.д. и  $^1J_{\text{Pt-P}} \approx 3100$  Гц). Вероятно, уширение сигнала связано с динамическими процессами. Оказалось, что в MeCN и  $\text{CHCl}_3$  при  $-35^\circ\text{C}$  в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса **8** наблюдаются сигналы *цис*- и *транс*-комплексов  $\text{L}_2\text{PtCl}_2$  и свободного фосфина в соотношении 2:1:1. Такая картина характерна для обратимой *цис-транс* изомеризации плоскоквадратных комплексов  $\text{Pt}(\text{II})$ , катализируемой избытком фосфина. Поскольку **8** выделяется из раствора MeCN в неизменном виде, а после реакция соединения **8** с  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  с практически количественным выходом приводит к комплексу *цис*- $\text{L}_2\text{PtCl}_2$  (**6**), то, вероятно, соединение **8** представляет собой необычно устойчивый интермедиат, возникающий на пути *цис-транс* изомеризации комплексов  $\text{Pt}(\text{II})$ .

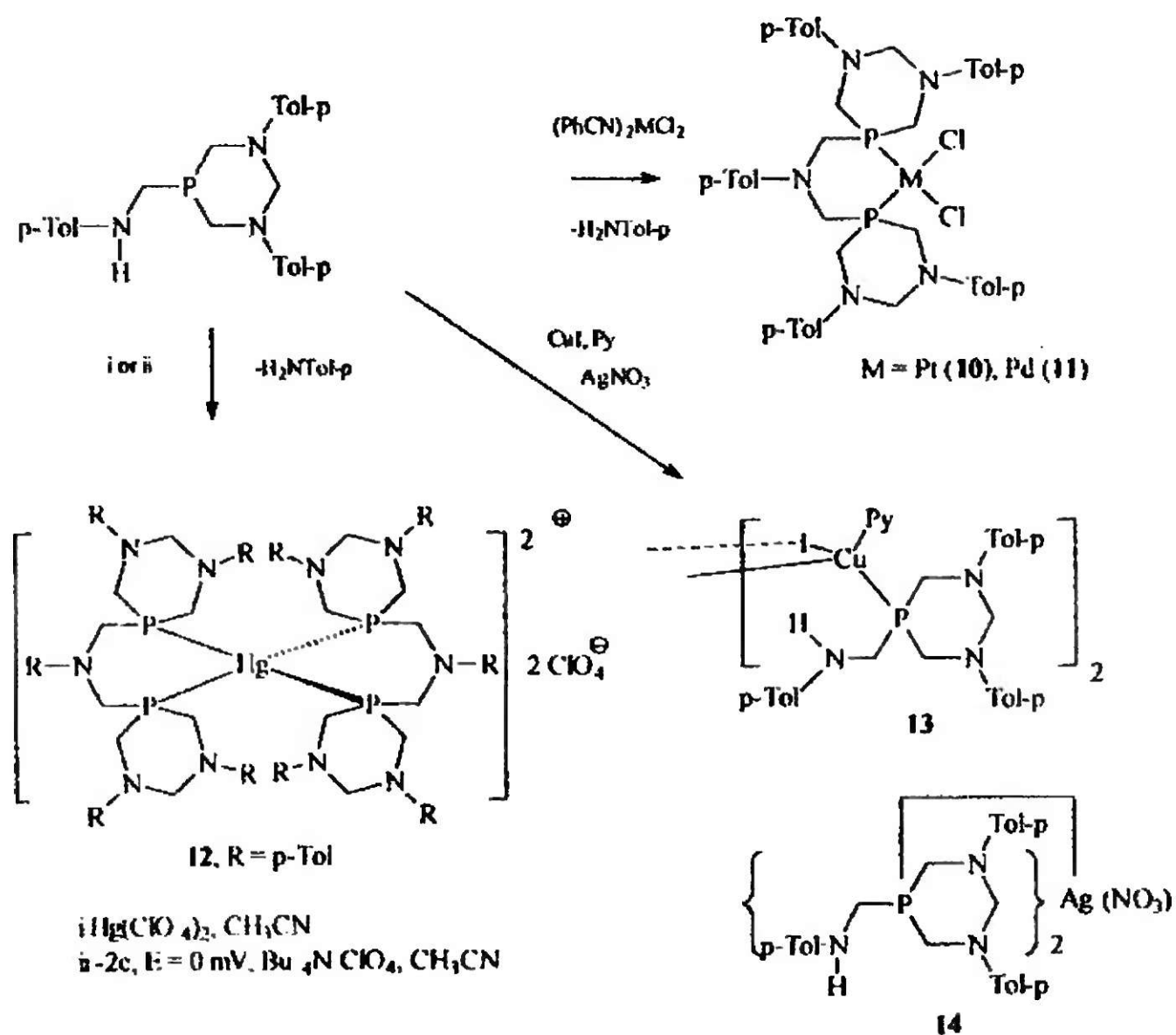
*Цис-транс* изомеризация наблюдалась при прибавлении соответствующего лиганда к комплексам **5-7**. Ни в одном случае не было отмечено образования ярко окрашенных промежуточных соединений. В случае 1,5-ди-*p*-толил-5-фенил-1,3,5-диазафосфоринана (L') из реакционной смеси был выделен желтый комплекс **9** состава  $\text{L}'_3\text{PtCl}_2$ . В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса **9** при комнатной температуре наблюдается уширенный сигнал, что обусловлено динамическими процессами. Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплекса **9**, записанный в растворе метилового спирта, представляет собой  $A_2B$  часть  $A_2BX$  спектра с КССВ  $^2J_{\text{PP}} = 18.2$  Гц, что указывает на образование металлокомплекса, в котором три атома фосфора диазафосфоринановых лигандов связаны с атомом платины. До настоящего времени нам не удалось определить, что представляет собой

9 - соединение пятикоординированной платины  $L'_3PtCl_2$  или ионный четырехкоординированный плоскоквадратный комплекс  $[L'_3PtCl]^+Cl^-$ .

5-п-Толуидинометил-1,3-дитолил-1,3,5-диазафосфоринан может быть легко получен из коммерчески доступного трис(оксиметил)фосфина и п-толуидина и, как и большинство рассмотренных нами аминометилфосфинов, представляет собой стабильное на воздухе кристаллическое соединение. Помимо гетероциклического 1,3,5-диазафосфоринанового остова, этот гибридный фосфин имеет в своем составе реакционно-способную аминометильную группу при атоме фосфора.

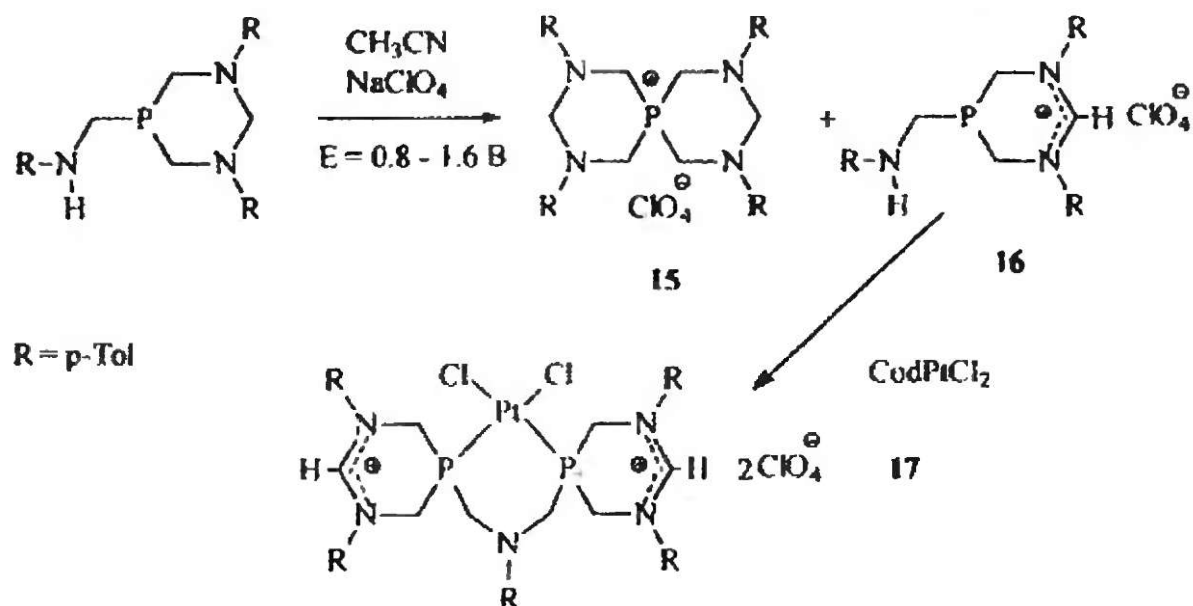
Оказалось, что при образовании комплексов 5-п-толуидинометил-1,3-дитолил-1,3,5-диазафосфоринана с  $PtCl_2$  и  $PdCl_2$  происходит самопроизвольное темплатное взаимодействие двух лигандов связанных с одним атомом металла, в результате которого образуются комплексы нового дифосфинового бидентатного лиганда 10 и 11.

При взаимодействии четырех молекул 5-п-толуидинометил-1,3-дитолил-1,3,5-диазафосфоринана с перхлоратом ртути(II) с очень низким выходом образуется комплекс 12. С высоким выходом 12 был получен при электрохимическом окислении фосфина на ртутном аноде.



При взаимодействии 5-п-толуидинометил-1,3-дитолил-1,3,5-диазафосфоринана с солями  $Cu(I)$  и  $Ag(I)$  не происходит никаких темплатных превращений, выделяются Р-комплексы 13 и 14.

Нами было показано, что в результате электролиза 5-*p*-толуидинометил-1,3-дитолил-1,3,5-диазафосфоринана вместо ожидаемых продуктов электрохимического окисления фосфинов образуются соединения **15** и **16**. Детально строение полученных продуктов **15** и **16** было установлено путем анализа ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  и ИК спектров.



Атомы фосфора лиганда **16**, несмотря на наличие сильного элек-

трофильного центра, сохраняют свои донорные свойства. При взаимодействии двух молекул фосфина **16** с  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  образование  $\text{P}, \text{P}'$ -комплекса сопровождается внутримолекулярным нуклеофильным замещением и приводит к комплексу с новым дифосфиновым лигандом - диперхлорату *цис*-пара-толил-бис(1,3-ди-пара-толил-1,3-диаза-2-карбониа-5-фосфоринан-5-ил-метил)аминдихлороплатины(II) (**17**).

Большее число лигандов в координационной сфере металла с октаэдрической конфигурацией по сравнению с описанными выше тетраэдрическими и плоско-квадратными комплексами увеличивает роль межлигандных взаимодействий. Кроме того, в комплексах нуль-валентных металлов велика роль дативных взаимодействий металл-лиганд. Поэтому исследование реакций комплексообразования и строения комплексов 1,3,5-диазафосфоринанов с карбонилами  $\text{W}(0)$  и  $\text{Mo}(0)$  представлялось важным звеном в изучении свойств  $\beta$ -гетероатомных лигандов.

Методами фотохимического и термического замещения карбонильных групп в  $\text{W}(\text{CO})_6$  и  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  были получены неизвестные ранее комплексы  $\text{LW}(\text{CO})_5$  (**18**, **19**) и  $\text{L}_2\text{Mo}(\text{CO})_4$  (**20-21**). Структура комплексов была доказана совокупностью методов ЯМР и ИК спектроскопии, а для комплекса **20** - методом РСА (Рис 3).

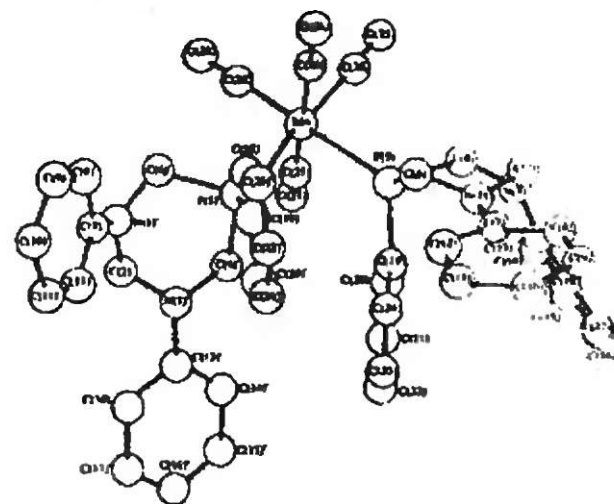
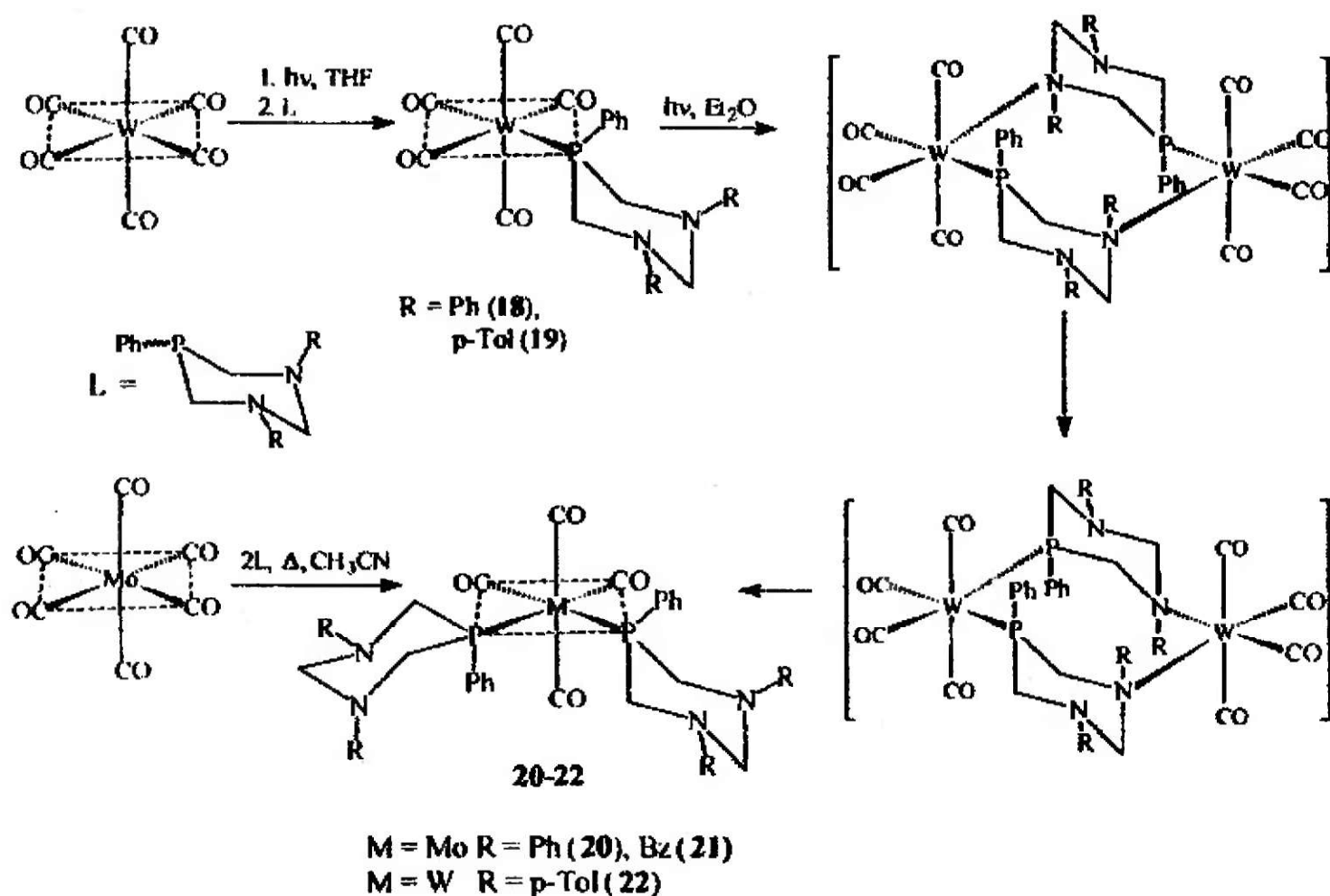


Рис. 3. Структура **20**

Известно, что фосфины, содержащие в молекуле  $\alpha$ -эфирную группу, образуют хемилабильные  $\text{P}, \text{O}$ -хелатные комплексы с карбонилами вольфрама и молибдена. Однако, при УФ облучении комплекса **19** в диэтиловом эфире при  $-30^\circ\text{C}$ , вместо ожидаемого  $\text{P}, \text{N}$ -хелатного комплекса, было получено соединение **22**. В случае термического замещения карбониллов в  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  в кипящем ацетонитриле при соотношении 1:1 (лиганд - металл) происходит замещение двух  $\text{CO}$  групп и выделяется только  $\text{P}$ -комплекс **20**. Учитывая кинетическую стабильность  $\text{P}$ -комплексов 1,3,5-диазафосфоринанов с  $\text{W}(0)$  и  $\text{Mo}(0)$ , мы полагаем, что образование дифосфиновых комплексов объясняется перегруппировкой двудерных комплексов "голова к хвосту" в комплексы "голова к голове" с

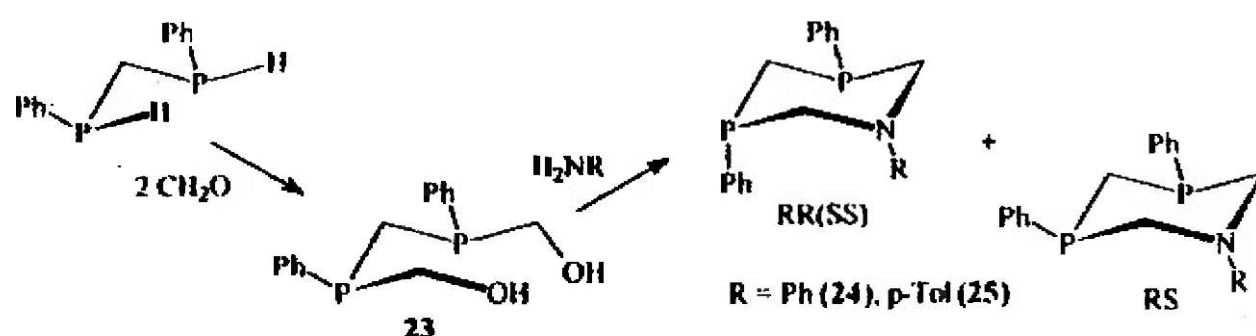


последующим отщеплением металлоорганического фрагмента, связанного с атомами азота. Отсутствие P,N-хелатных комплексов, на наш взгляд, обусловлено включением этих донорных атомов в 6-членный цикл, что существенно ограничивает возможности взаимного расположения НЭП необходимые для хелатного связывания.



Можно было ожидать, что наличие в 6-членном гетероцикле двух мягких донорных центров, например атомов Р, разделенных метиленовым фрагментом, приведет к преимущественному образованию стабильных биядерных комплексов переходных металлов в которых гетероциклический фосфин будет выступать в качестве мостикового лиганда.

Базовым соединением для синтеза гетероциклов с 1,3-расположением атомов фосфора нами был выбран бис(оксиметил(фенил)фосфино)метан (23).



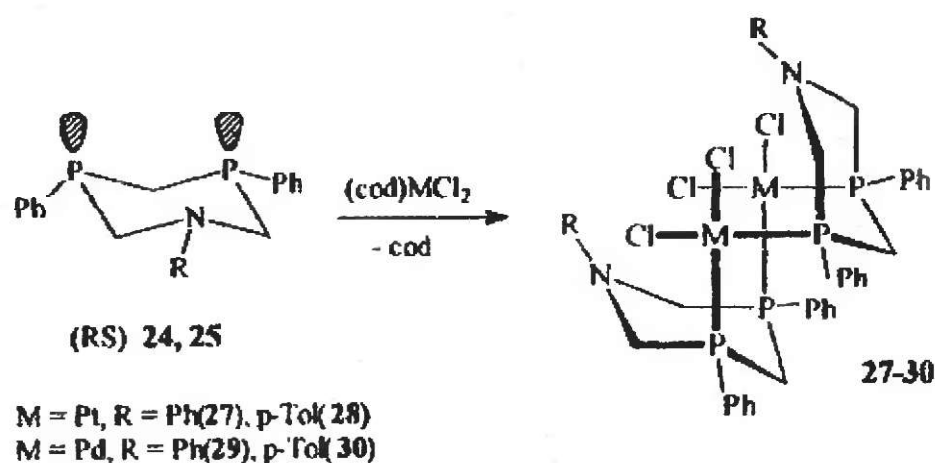
При взаимодействии 23 с анилином или п-толуидином в кипящем этаноле образуются белые кристаллические вещества, 24 и 25, которым на основе данных ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  спектроскопии было приписано строение соответственно 1-фенил- и 1-п-толил-3,5-дифенил-1,3,5-азадифосфоринанов, существующих в виде смеси *RR (SS)*- и *мезо*-стереоизомеров с различной ориентацией заместителей у атомов Р. *RS*-изомеры фосфинов 24 и 25 были выделены в индивидуальном виде перекристаллизацией.

При взаимодействии линейного дифосфина 23 с  $\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2$  образуется белое кристаллическое соединение, которому на основании данных ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и ИК спектроскопии ему была приписана структура хелатного комплекса *цис*-



(бис{(оксиметил)фенилфосфино}метан)дихлороплатины(II) 26. Оказалось, что *RS(SR)*-изомеры циклических фосфинов 24 и 25 при взаимодействии  $Pt(cod)Cl_2$  и  $Pd(cod)Cl_2$  образуют соответствующие комплексы *цис*-бис( $\mu$ -*R,S(SR)*-1,3,5-азадифосфоринан)-тетрахлоридплатины (27, 28) и -дипалладия (29, 30).

Смеси *RS*- и *RR(SS)*-стереоизомеров 24 и 25 в реакциях комплексообразования с  $Pt(cod)Cl_2$  дают два типа соответствующих координационных соединений. В спектрах ЯМР  $^{31}P$  наряду с сигналами *RS(SR)*-комплексов 27 или 28 наблюдаются по два



равноинтенсивных сигнала ( $\delta$  -7.07, -12.69 (для 24); -7.13, -12.90 (для 25)) принадлежащих, вероятно, комплексам  $Pt(II)$ , содержащим в качестве лигандов *RR(SS)*-стереоизомеры 24 и 25. Один из этих сигналов практически совпадает с сигналом комплекса  $Pt(II)$  с *RS(SR)*-изомером лиганда и поэтому его можно отнести к атому фосфора, имеющему аксиальную ориентацию связи P-M. Второй сигнал соответствует атому  $P^*$ , имеющему экваториальную ориентацию связи P-M. Поскольку в реакционных смесях не обнаружено других комплексов, то можно утверждать, что бидентатные 1,3,5-азадифосфоринаны 24 и 25 стереоспецифично образуют биядерные комплексы, в которых оба мостиковых дифосфиновых лиганда представляют собой одинаковые стереоизомеры.

#### *Особенности строения и конформационного поведения 1,3,5-диазафосфоринанов в комплексах переходных металлов.*

Для получения представления об электронных характеристиках лигандов 1,3,5-диазафосфоринанового ряда мы сравнили некоторые физико-химические характеристики их платиновых комплексов, а именно, частоты полос поглощения валентных колебаний связей M-Cl в ИК спектрах, величины  $\Delta\delta$  и  $J_{PtP}$  в спектрах ЯМР  $^{31}P$  (табл. 1.) с платиновыми комплексами ближайших линейных аналогов ( $Ph_3P$ ,  $Me_3P$ ,  $Et_3P$ ) (табл. 2.).

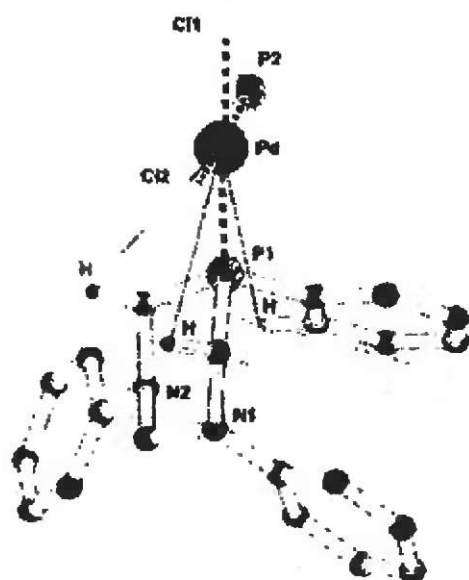
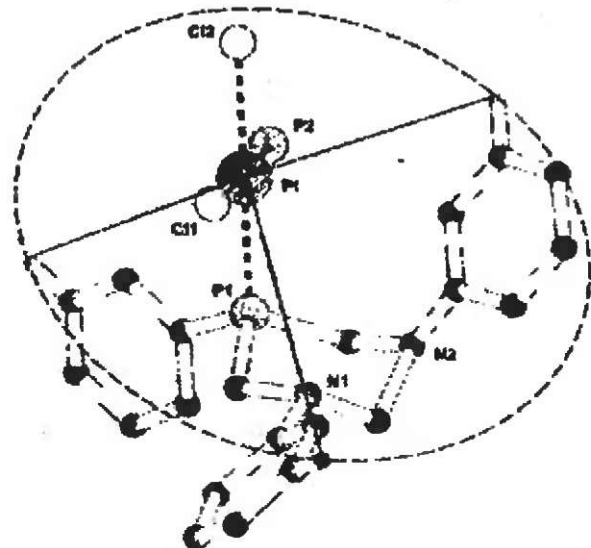
Табл. 1. ЯМР  $^{31}P$  характеристики 1,3,5-диазафосфоринанов и их комплексов с  $Pt(II)$ .

R	$\delta(L)$ , (м.д.)	$\delta(cis-PtCl_2L_2)$ , (м.д.)	$\Delta\delta$ (м.д.)	$J_{PtP}$ (Гц)
Tol-p	-67.0	-20.4	46.6	3466.8
Ph	-66.3	-19.7	46.6	3468.2
$C_6H_4Br-p$	-63.9	-19.0	44.9	3449.2

Табл. 2. ЯМР  $^{31}P$  характеристики ациклических фосфинов и их комплексов с  $Pt(II)$ .

Фосфин	$\delta(L)$ , (м.д.)	$\delta(cis-PtCl_2L_2)$ , (м.д.)	$\Delta\delta$ (м.д.)	$J_{PtP}$ (Гц)
$Ph_3P$	-8	14.3	22.3	3673
$Me_3P$	-60.5	-24.9	35.6	3489
$Et_3P$	-22.7	9	31.7	3520

На основании этих данных мы сделали вывод, что по  $\sigma$ -донорным и  $\pi$ -акцепторным свойствам, а также по силе *транс*-эффекта рассматриваемые циклические фосфины сходны с линейными алкилфосфинами. Большие значения  $\Delta\delta$  для комплексов 1,3,5-диазафосфоринанов и алкилфосфинов по сравнению с трифенилфосфином указывают на увеличение  $\sigma$ -донорных свойств атома фосфора. Однако для циклических фосфинов нельзя исключить и возможность трудно учитываемого вклада изменения преобладающей конформации в значение  $\Delta\delta$ . Уменьшение в этом же ряду величин прямых КССВ  $J_{P-H}$ , вероятно, объясняется снижением  $\pi$ -акцепторных свойств.

Рис. 4.  $\Theta$  лиганда в комплексе 2.Рис. 5.  $\Theta$  лиганда в комплексе 4в.

Количественную оценку стерического фактора мы проводили, используя значение конического угла, определенного исходя из данных РСА для свободных фосфинов и их комплексов с переходными металлами. Для расчета полного конического угла лиганда -  $\Theta$  использовались значения  $\theta_i$  – половинных конических углов заместителей, а сам  $\Theta$  – определялся, исходя из уравнения:  $\theta_i = \alpha + 180/\pi \times \sin^{-1}(r_H/d)$

$\Theta = \frac{2}{3} \sum \theta_i$ , где  $\alpha$  – угол Н–М–Р, d – расстояние Н–М,  $r_H$  – радиус атома Н, 2.28 Å – расстояние от Р до предполагаемого металлического центра.

Табл.3.Конические углы фосфиновых лигандов.

Лиганд, $PR_3$	Конический угол, $\Theta$ (°)
$PMe_3$	118
1,3,5-диазафосфоринан (связь Р-М экваториальная)	121
$PMe_2Ph$	122
$PPh_3$	145
$P(t-Bu)_3$	182
1,3,5-диазафосфоринан (связь Р-М аксиальная)	182
$P(o-Tol)_3$	194
$PMes_3$	212

Оказалось, что величина конического угла гетероциклических фосфинов определяется конформацией цикла. По данным РСА в комплексах 2, 4 и 18 диазафосфоринановый лиганд имеет конформацию кресло с экваториальным расположением связи М–Р. В этой конформации величины  $\theta_i$  определяются метиленовыми группами Р–CH<sub>2</sub>–N и орто-протоном фенильного заместителя у атома фосфора (рис. 4.). В целом  $\Theta$  гетероциклического фосфина в этой конформации очень мал и находится в промежутке меж-



ду углами, характерными для таких лигандов, как триметил- и диметилфенилфосфин (табл.3.). Перекристаллизацией 4 нам удалось выделить его конформационный изомер, в котором один из 1,3,5-диазафосфоринановых лигандов имеет конформацию "кресло" с аксиальной ориентацией связи М-Р. В этой конформации значения  $\theta$ , определяются арильными заместителями у атомов фосфора и азота (рис. 5.), а сам лиганд по стерическим характеристикам близок к три(третбутил)фосфину (табл. 3.).

РСА дает однозначную информацию о деталях строения металлокомплекса в кристаллическом состоянии. Однако только комплексы образующие достаточно крупные монокристаллы может быть изучены этим методом. Для остальных соединений, а так же для исследования поведения лигандов в растворах необходимо было разработать спектральные критерии для определения положения конформационного равновесия.

Для обнаружения ИК-критериев, позволяющих исследовать строение металлокомплекса и конформационное поведение лиганда в растворе, нами были изучены данные FTIR-спектроскопии 1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринана и его комплексов 1, 2, 4, 20. Лиганд был изучен в различных агрегатных состояниях (твердое состояние, расплав), в растворах различной полярности и в широком температурном интервале. Обнаружена конформационно чувствительная область спектра ( $950 - 990 \text{ см}^{-1}$ ) и выявлены характеристические полосы некоторых конформеров.

В конформационно чувствительной области у комплексов отсутствует полоса около  $952 \text{ см}^{-1}$ , зато присутствует полоса в области  $983-987 \text{ см}^{-1}$ . Учитывая, что эта полоса характерна для конформера с аксиальной ориентацией фенильного заместителя у атома фосфора, можно сделать вывод, что в кристаллическом состоянии в комплексах 1,3,5-диазафосфоринанов реализуется именно этот конформер. Таким образом, на основании изучения ИК спектров комплексов был сделан вывод о сохранении конформации "кресло" в комплексах в кристаллическом состоянии и об изменении ориентации заместителя у атома фосфора с экваториальной на аксиальную.

Информация о конформационном поведении гетероциклических лигандов комплексов 1-14 и 18-22 в растворах была получена при детальном анализе их спектров ЯМР  $^1\text{H}$  опираясь на стереоспецифичность геминальных КССВ Р-Н во фрагменте Р-CH<sub>2</sub>-N. Для индиви-

дуальных конформеров 4(А) и 4(В) в хлороформе была исследована температурная зависимость от  $+20^\circ\text{C}$  до  $-60^\circ\text{C}$  их спектров ПМР. При комнатной температуре спектры 4(А) и

4(В) полностью идентичны, а протоны фрагмента РCH<sub>2</sub>N - в виде дублета дублетов с  $^2J_{\text{P,H(a)}} = 5.2 \text{ Гц}$  и  $^2J_{\text{H(a),H(b)}} = 15.6 \text{ Гц}$  и дублета с  $^2J_{\text{P,H(a)}} = 0 \text{ Гц}$  и  $^2J_{\text{H(a),H(b)}} = 15.6 \text{ Гц}$ . По мере снижения температуры наблюдалось смещение сигналов экваториальных протонов РCH<sub>2</sub>N в сторону слабых полей, а аксиальных протонов - в сторону сильных полей и одновременное уменьшение геминальной КССВ  $J_{\text{P,H(e)}}$  от 5.2 до 0 Гц. Принимая во



$$^2J(\text{PI}^\Lambda) = 0.5 \text{ Гц}, \text{ M} = \text{NiCl}_2\text{L}, \text{ PdCl}_2\text{L}, \text{ PtCl}_2\text{L} \\ ^2J(\text{PI}^\Lambda) = 4.9 \text{ Гц}, \text{ M} = \text{W}(\text{CO})_6, \text{ W}(\text{CO})_4\text{L}, \text{ Mo}(\text{CO})_4\text{L} \\ ^2J(\text{PI}^\Lambda) = 0 \text{ Гц во всех случаях}$$

внимание зависимость  $^2J_{P,H}$  от двугранного угла между плоскостями X-P-C и P-C-H, можно сделать вывод о том, что конформер с экваториальной ориентацией связи P-R является наиболее устойчивым и его содержание увеличивается с понижением температуры. Поскольку спектры комплексов 1-6, 10-14 и 18-22 подобны спектрам 4, этот вывод справедлив и для всех остальных производных 1,3,5-диазафосфоринанов.

Таким образом, нами было показано, что образование Р-комплексов с ионами переходных металлов вызывает изменение конформационного поведения 1,3,5-диазафосфоринанов. Как в кристаллическом состоянии, так и в растворах комплексов преобладает конформация “кресло” с аксиальным расположением заместителя у атома фосфора, а не с экваториальным, как это наблюдается для свободных 1,3,5-диазафосфоринанов. В этой конформации лиганд имеет минимальный конический угол (угол Толмана) и вызывает минимальные искажения геометрии центрального иона. Тенденция эта усиливается при переходе от комплексов нульвалентных металлов к двухвалентным. Вероятно, подобное изменение связано с укорочением связи Р-М и усилением межлигандных взаимодействий, которые минимизируются в конформации “кресло” с экваториальным расположением связи М-Р.

## 2.2. Синтез и особенности строения комплексов переходных металлов с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанами.

1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны – второй изученный тип гетероциклических соединений. Для них разработаны простые и эффективные методы синтеза, а сами 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны представляют собой кристаллические вещества, устойчивые к гидролизу и окислению кислородом воздуха. 1,5,3,7-Диазадифосфациклооктанам в свободном состоянии соответствует конформация “кресло-кресло” с аксиальным расположением НЭП у атомов Р и заместителей у атома N, а следовательно их наблюдаемые конформации не должны препятствовать координации металла по донорным атомам. В модельных реакциях комплексообразования 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с бораном даже в избытке последнего не образуются комплексы по атомам азота.

Оказалось, что при взаимодействии 1,5-ди-п-толил-3,7-дифенил-1,5,3,7-диазадифосфациклооктана с иодидом меди(I) в пиридине наблюдается образование комплекса 31.

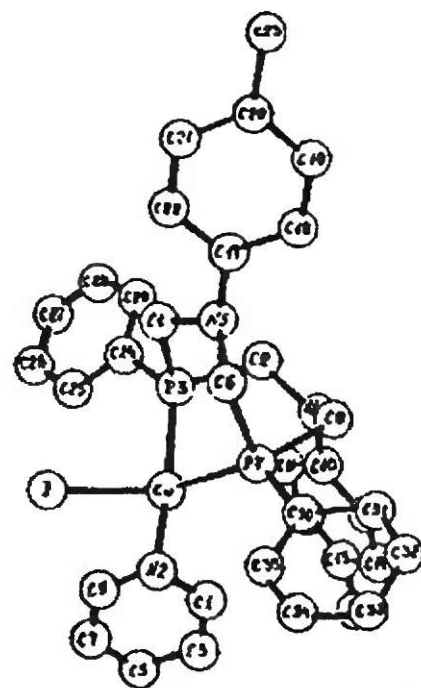
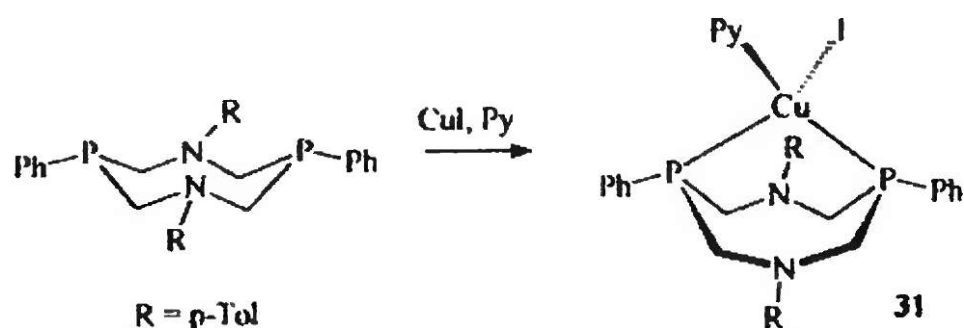


Рис. 6. Структура 31.

Кристаллическая структура 31 показана на Рис. 6. Бициклический фрагмент комплекса имеет структуру бицикло[3.3.1]нонана в конформации “кресло-ванна”. В молекуле имеется короткий контакт атомов Cu и N(1) 3.42 Å. Значение эндоциклического угла P-Cu-P (86.78°) в структуре 31 значительно меньше, чем в



дифосфиновых комплексах меди (I) ( $113^\circ$ ), а валентные эндоциклические углы C-P-C и экзоциклические C-(Ph)-P-Cu ( $126.4^\circ$  и  $129.0^\circ$ ) заметно отклонены от идеального для тетраэдра значения.

Такое отклонение свидетельствует о том, что направление максимальной электронной плотности связей фосфор-металл и кратчайшее расстояние между атомами меди и фосфора не совпадают, т.е. может идти речь об “изогнутых связях”. Степень искривления связи оценивается углом между линией P-M и “центроидом” трех P-C связей, являющимся по существу направлением НЭП. В данном случае для комплекса **31** вычисленный угол НЭП-P-P больше угла Cu-P-P на  $13.8^\circ$  для P(3) и  $16.7^\circ$  для P(7) (рис. 7а.).

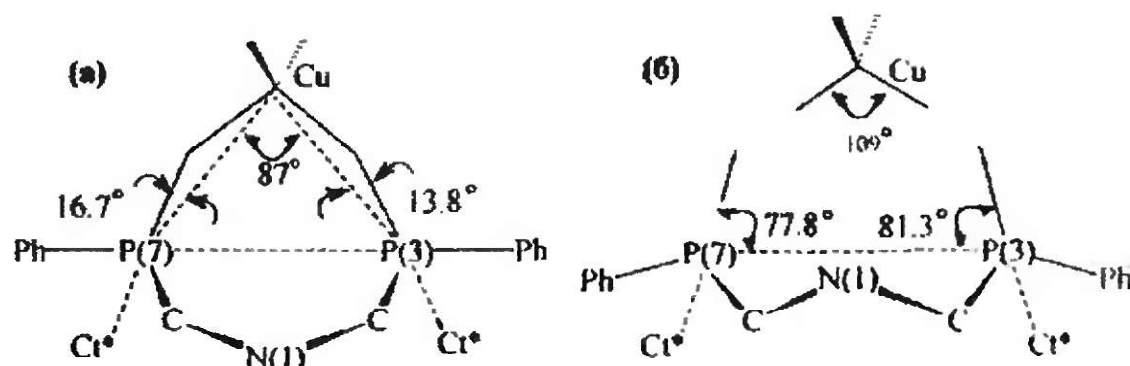
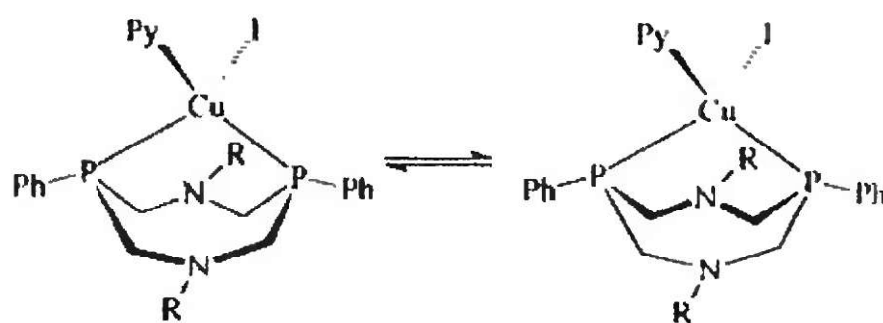


Рис. 7. Проекция на плоскость P(3)CuP(7) молекулы комплекса **31** (а) и молекулы исходного лиганда (б). (Ct\* -центроид трех P-C связей).

В исходном 1,5-ди-п-толил-3,7-дифенил-1,3,5,7-диазадифосфациклооктане, имеющем конформацию “кресло-кресло” НЭП атомов фосфора почти параллельны друг другу (рис. 7б), в то время как для лиганда в комплексе отклонение НЭП от первоначальной ориентации достигает  $20^\circ$ . Это приводит к изменению конформации гетероциклического лиганда и уменьшению расстояния между атомами фосфора в комплексе **38** ( $3.10 \text{ \AA}$ ) по сравнению со свободным лигандом ( $3.78 \text{ \AA}$ ). Очевидно, что структура лиганда оказывает существенное влияние на строение комплекса. В нашем случае направление НЭП донорных атомов задается конформацией гетероциклического лиганда и не совпадает с направлением вакантных орбиталей атома металла, а максимальная электронная плотность, вероятно, локализована, вне угла PMP.

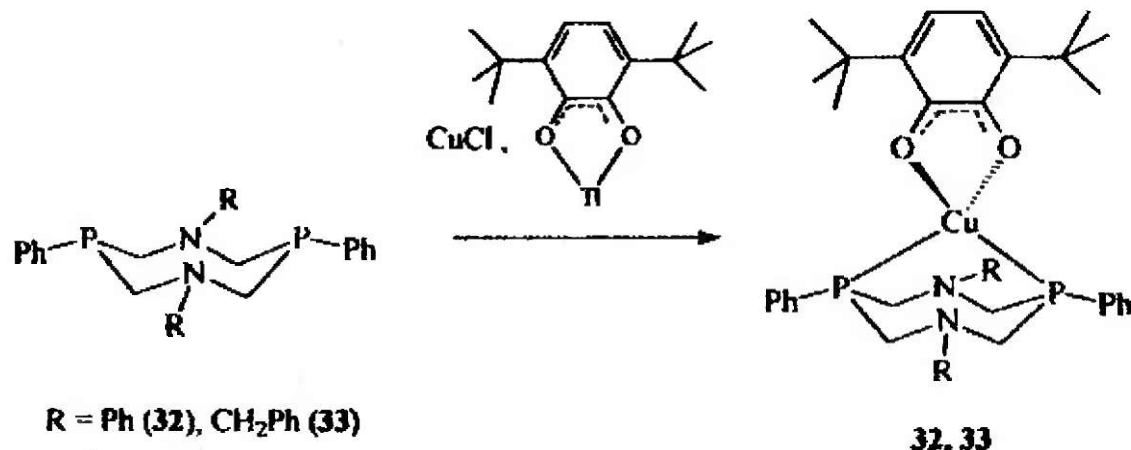
Методом ЯМР  $^1\text{H}$  было показано, что металлосодержащая бицикло-[3.3.1]нонановая структура в растворах претерпевает быстрые конформационные превращения. В спектрах растворов **31** в  $\text{CDCl}_3$  наблюдается эквивалентность четырех метиленовых групп, которые регистрируются в виде двух дублетов.



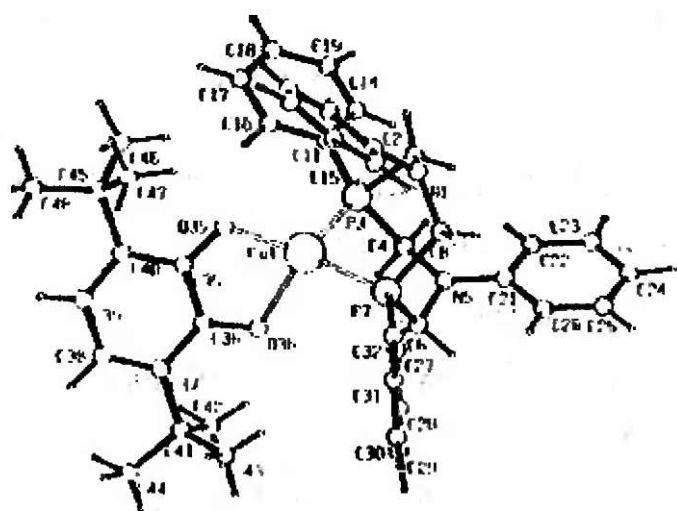
Вероятность образования хелатных комплексов по атомам азота возрастает при увеличении жесткости центрального иона. Комплексы о-хиноновых производных меди имеют характерную особенность: редокс-состояние металла (Cu(I) или Cu(II)) и противоиона (анион-радикал о-семихинона или дианион-катехолат), определяются природой нейтральных лигандов, связанных с металлом. Учитывая возможность как P,P-, так N,N-хелатного связывания 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов, представляло

интерес изучить строение комплексов этих лигандов с о-хиноновыми производными меди.

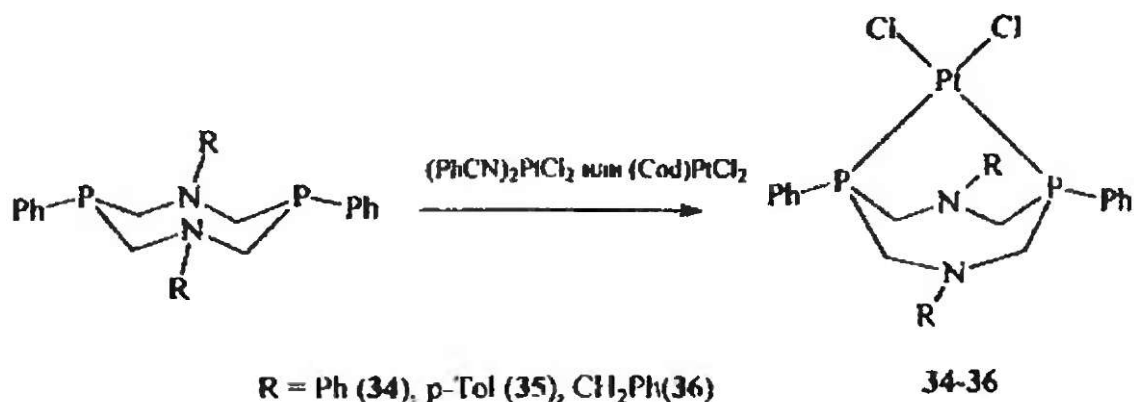
Синтез комплексов **32** и **33** осуществляли исходя из хлорида меди (I), 3,6-ди-трет-бутил-о-бензосемихинолята таллия (TISQ) и соответствующего диазидифосфациклооктана.



Комплексы **32** и **33** представляют собой темно-синие кристаллы, растворимые в толуоле,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ТГФ, плохо в гексане и метаноле. Для определения строения комплексов **32** и **33** использовали методы рентгеноструктурного анализа, ЭПР, ЯМР, ИК-, видимой и УФ спектроскопии.



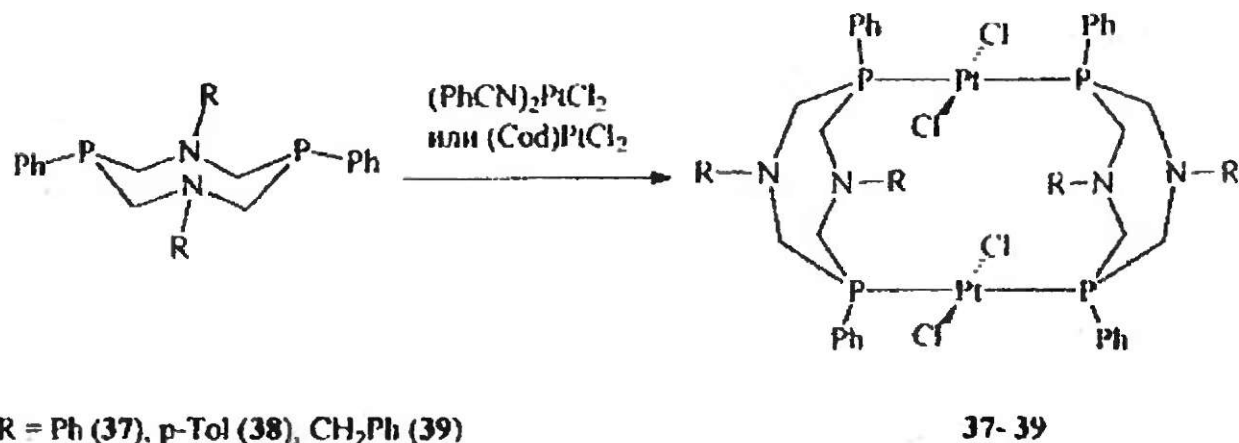
виде крупных светло-желтых кристаллов. В ИК спектрах комплексов 34-36 наблюдаются полосы поглощения, принадлежащие скелетным колебаниям гетероциклического лиганда и две



полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи Pt-Cl, характерные для плоско-квадратных *цис*-дифосфиновых комплексов платины (II).

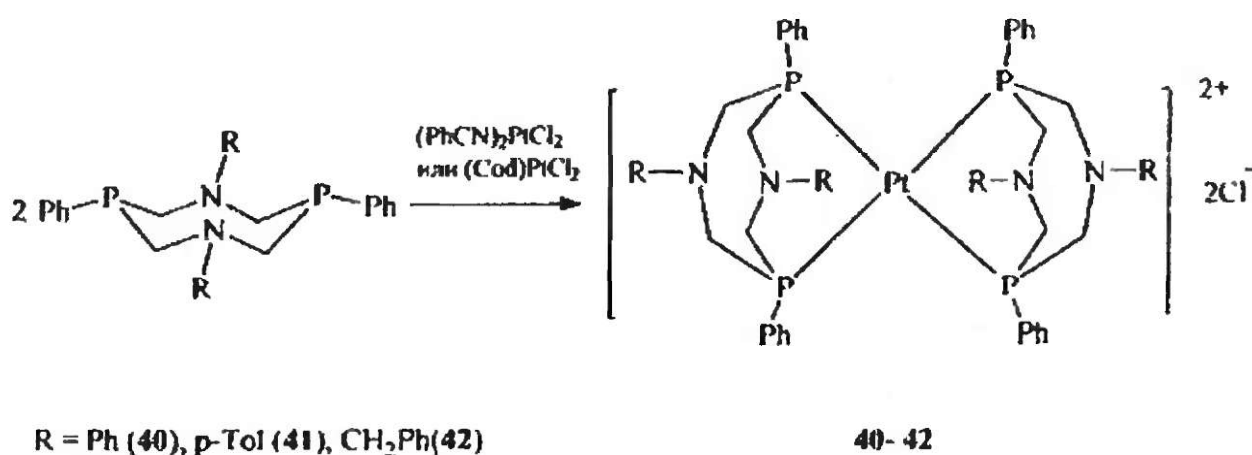
В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  комплексов 34-36 имеется только по одному сигналу и наблюдаются прямые КССВ  $^1J_{\text{Pt-P}}$  3000-3100 Гц, обладающие стереоспецифичностью и характерные для платиновых *цис*-P,P-комплексов хелатных гетероциклических дифосфинов. Результаты РСА комплекса 34 (Рис.10.) также подтверждают его *цис*-конфигурацию.

Оказалось, что в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  реакционных смесей наряду с сигналами *цис*-комплексов (34-36), имелись сигналы с прямыми КССВ  $^1J_{\text{Pt-P}}$  2300-2350 Гц, харак-



терными для комплексов с *транс*-расположением атомов фосфора относительно атома Pt(II). При проведении реакции в ацетоне из реакционных смесей выделяются мелкие белые кристаллы новых комплексов 37-39. Элементный анализ 37-39 показывает, что они имеют тот же состав, что и 34-36. В тоже время, в их ИК спектрах в области 200-500  $\text{см}^{-1}$  имеется только одна полоса поглощения ( $\nu_{\text{asPtCl}} \approx 330 \text{ см}^{-1}$ ), что характерно для фрагмента *транс*-Cl-Pt-Cl. В спектрах КР кристаллического комплекса 37 отсутствует ярко выраженная линия хромофорного аниона  $\text{PtCl}_4$ , а сами комплексы 37-39 представляют собой легко растворимые в органических растворителях соединения, с достаточно низкой электропроводностью растворов ( $\mu = 20\text{-}30 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$  при  $c = 10 \text{ моль/л}$ ). Эти данные позволили нам предположить образование нейтральных димеров *транс*- $[\mu\text{-LPtCl}]_2$  37-39.

При проведении реакции комплексообразования в растворе ацетонитрила при соотношении лиганд - металл 1:2, нами были получены ионные платиновые комплексы 40-





42. Строение 40-42 подтверждалось данными ИК, ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурным анализом комплекса 41 (рис 11).

Нами было обнаружено, что все три типа комплексов, а именно, хелатные 34-36, нейтральные 37-39 и ионные 40-42, достаточно легко переходят друг в друга.

Превращение димерных *транс*-комплексов в *цис*-комплексы, по-видимому, связано с тем, что первые являются продуктами кинетического, а вторые термодинамического контроля реакции комплексообразования. В избытке лиганда образуются ионные комплексы  $[L_2Pt] 2Cl$ .

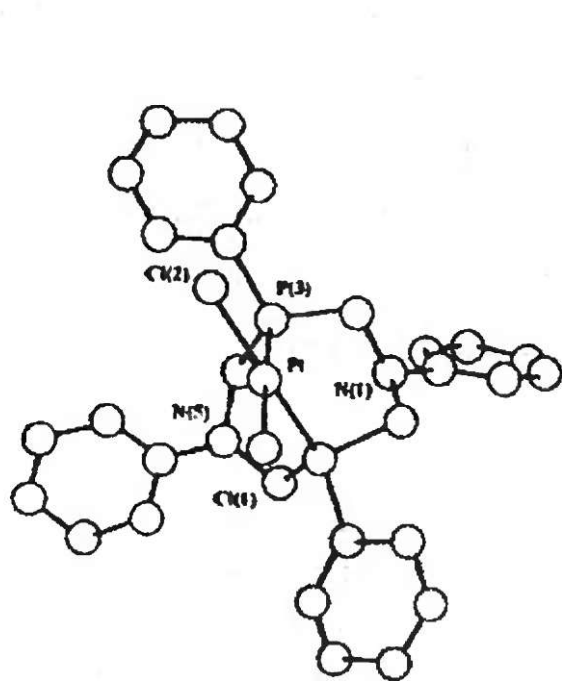


Рис. 10. Структура 34

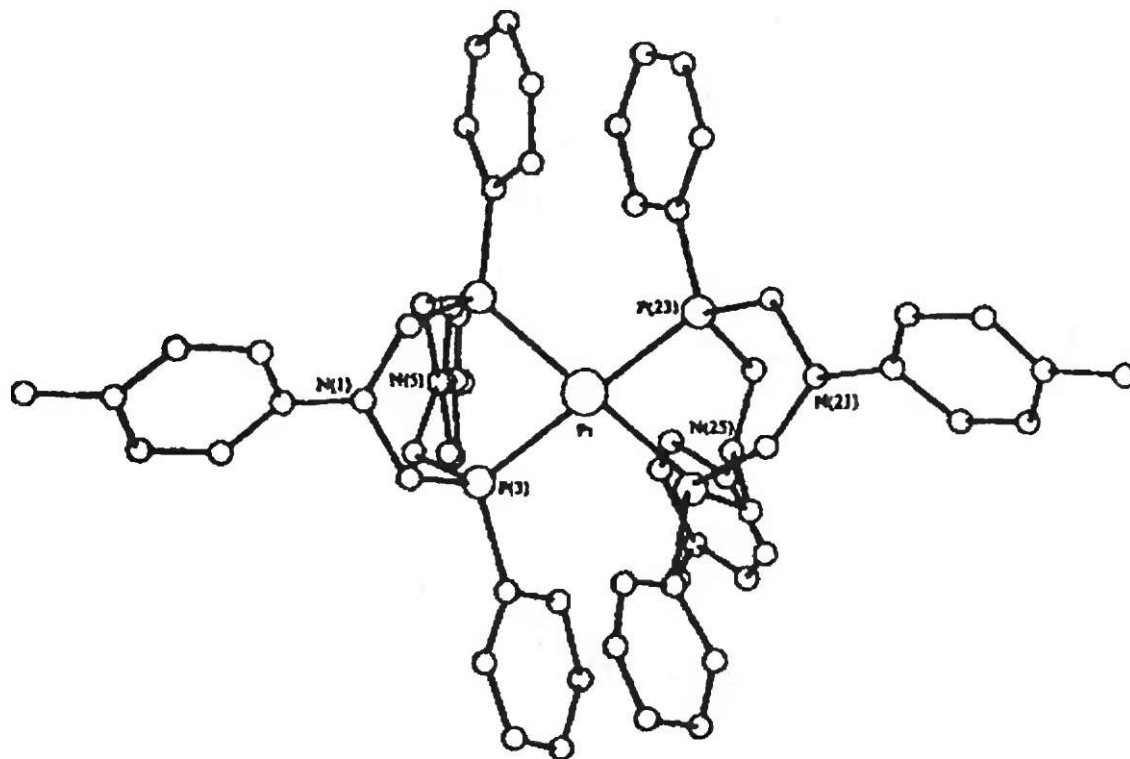


Рис. 11. Структура 41

Сравнение структурных параметров плоскоквадратных комплексов 34 (рис. 10), 41 (рис. 11) и комплекса 31 с иодидом меди (рис. 6), имеющего тетраэдрическую конфигурацию, показало, что в платиновых комплексах расстояния между атомами фосфора одного и того же лиганда уменьшены до 2.98 Å для 34 и до 2.97 - 2.98 Å для 41 по сравнению с 3.10 Å в 31 и 3.78 Å в свободном лиганде. При этом углы между воображаемыми осями НЭП (центроидами трех связей Р-С) и направлением Рt-Р (7.1 и 9.7° в комплексе 34 и 6.7-9.2° в комплексе 41) меньше углов, найденных в структуре комплекса с медью 31 (13.8 и 16.7°) (рис. 7). Внутрихелатные углы Р-Рt-Р в комплексах 34 и 41 составляют 84.21°, 80.6° и 80.8° соответственно при идеальном угле 90°, а в комплексе 31 - 86.78° при идеальном угле 109.47°. Длины связей Р-Рt в комплексе 34 (2.229(2) и 2.214(2) Å) также заметно меньше, чем в комплексе 41 (2.297(4), 2.306(3), 2.303(3) и 2.299(3) Å). Эти данные указывают на снижение степени "искривления" связи М-Р. Меньшее искривление связей Р-Рt в хелатных комплексах, вероятно, обусловлено меньшими значениями идеального валентного угла Р-М-Р (90°) и более короткими связями Р-М по сравнению с аналогичными параметрами медных комплексов.

Таким образом, в плоско-квадратных комплексах "искривление" связи Р-М и искажение конфигурации центрального иона по сравнению с идеальной конфигурацией несколько меньше, чем в медном комплексе от тетраэдрической, несмотря на то, что деформация лиганда в платиновых комплексах больше. Напряжения в гетероцикли-



ческом лиганде, вероятно, несколько дестабилизируют хелатную структуру комплексов, что дает возможность реализации биядерных металлокомплексов.

Общий вид спектров ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с  $\text{Pt(II)}$  подобен таковым для свободных гетероциклических фосфинов. Метиленовые протоны фрагмента  $\text{P-CH}_2\text{-N}$  регистрируются в виде АВ-части АВХ-системы. В фиксированной несимметричной конформации "кресло-ванна" эти протоны должны проявляться в виде двух АВ-подспектров двух АВХ-систем. Это указывает на осуществление быстрых конформационных переходов в комплексе в растворах.

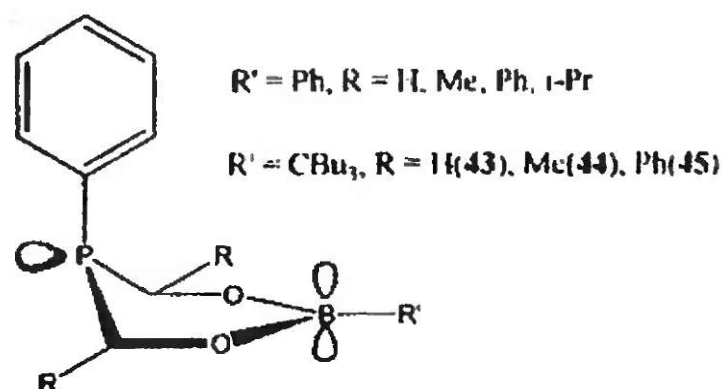
### Глава 3. Координационная химия циклических О-содержащих фосфинов.

Синтетические подходы к необычному классу гибридных фосфиновых лигандов - борилоксиалкилфосфинам были разработаны в начале 80<sup>х</sup> годов и с тех пор развивались достаточно интенсивно. Целый ряд необычных свойств - взаимозависимость реакционной способности атомов Р и В, необычное конформационное поведение и наличие специфической комплексно-солевой таутомерии - привлекали внимание к борилоксиалкилфосфинам. С точки зрения координационной химии, кроме указанных выше свойств, нас привлекала возможность получения комплексов переходных металлов с лигандами, имеющими не только дополнительные донорные атомы - атомы кислорода, но и элемент жесткой кислоты Льюиса - атом бора. Кроме того, в этих соединениях была возможность варьирования заместителей у  $\alpha$ -атома углерода цикла и тем самым изменения стерической загруженности атома фосфора.

Представляло интерес синтезировать ряд новых циклических производных борилоксиалкилфосфинов с различными заместителями у атомов углерода и бора, в том числе и соединения, обладающие ион-комплексной таутомерией, и изучить комплексообразующие свойства этих лигандов по отношению к выбранным нами рядам переходных металлов.

#### 3.1. Синтез 4,6-диалкил-1,3,2,5-диоксabora- и 4,6-диалкил-1,3,2,5-диоксaborатафосфоринанов.

1,3,2,5-Диоксaboraфосфоринаны представляют собой устойчивые к окислению и гидролизу гетероциклические фосфины, имеющие три донорных (Р и О) и один акцепторный (В) центр. Методы их получения на основе фенилборной кислоты из соответствующих бис(оксиалкил)-фосфинов были разработаны ранее. Для получения неизвестных 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов с объемным 1,1-дибутиламидным заместителем у атома бора (43-45) нами была предложена реакция бис(оксиалкил)фосфинов с иминоборанами.



Очень интересными объектами для изучения комплексообразующих свойств являются аммоний 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринаны и 1,3,2,5-

оксазониборатафосфоринаны. Нами был разработан метод одностадийного синтеза аммоний 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринанов 46-52 напрямую из фенилфосфина, эфира дифенилборной кислоты, альдегида и третичного амина.

Методом ИК спектроскопии нами было показано, что для триэтиламмоний 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринанов в растворах наблюдается ион-комплексная кольчато-цепная таутомерия, сопровождающаяся частичной обратимой диссоциацией до вторичного фосфина и альдегида.

Таким образом, были синтезированы исходные гибридные циклические фосфиновые лиганды с атомами кислорода или кислорода и азота в геминальном положении к атому фосфора и разнообразными заместителями у атомов углерода и бора в цикле. Специфическими чертами полученных Р,В-содержащих соединений являются присутствие в молекуле трехкоординированного атома бора с низколежащей вакантной орбиталью в фосфинах (соединения 46-52) и лабильность координационных связей В-О и В-Н, проявляющаяся в ион-комплексной таутомерии.

Комплексообразующая способность гетероциклических фосфинов этого типа до наших работ изучена не была.

### 3.2. Синтез и особенности строения комплексов 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринанов с переходными металлами.

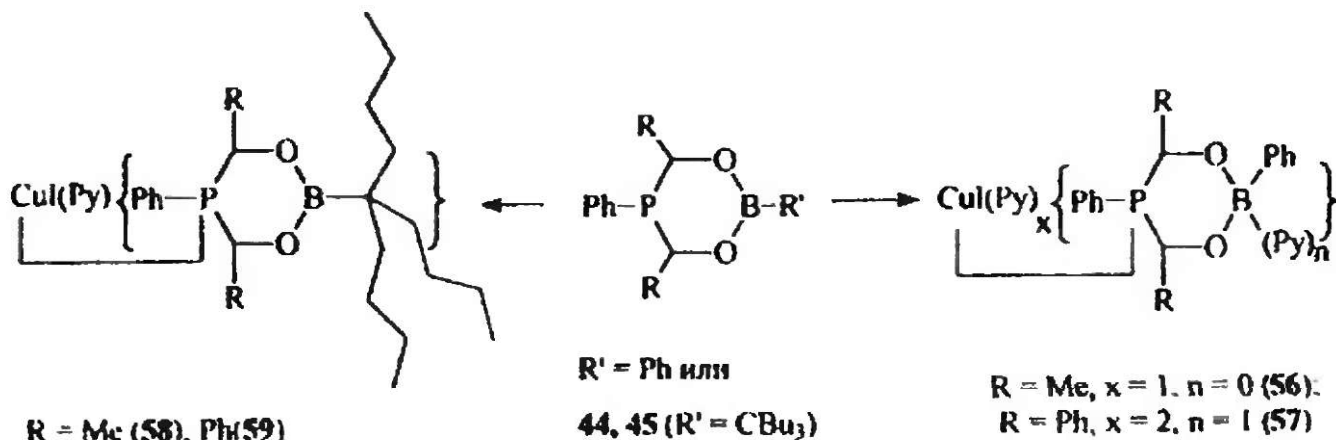
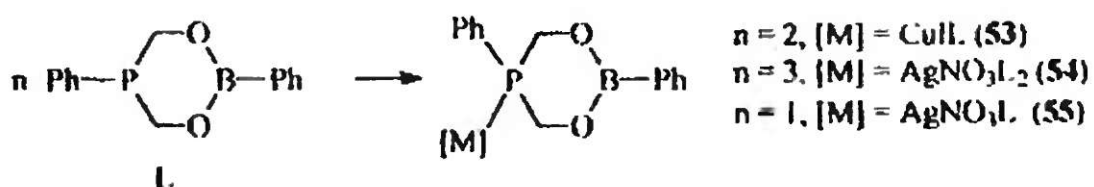
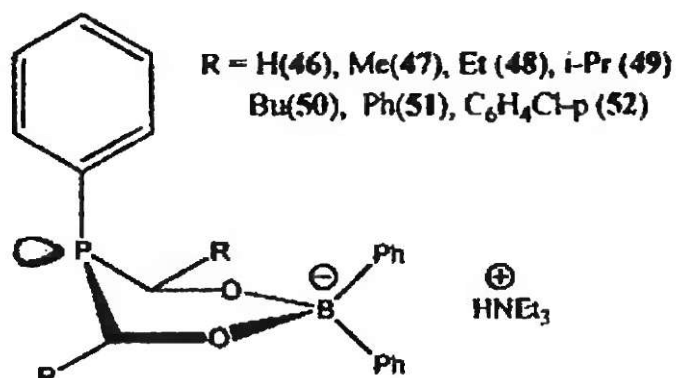
Модельные реакции 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринанов с бораном показали, что эти соединения, несмотря на снижение нуклеофильных свойств атом фосфора, выступают в качестве монодентатных Р-лигандов. Устойчивость комплексов заметно ниже чем у соответствующих комплексов боранов с аминотилфосфинами.

При взаимодействии с солями меди(1) и серебра(1) не имеющий заместителей в 4,6-положении 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринан образует Р-комплексы (53-55), состав которых определяется природой металла и соотношением реагентов, а не пространственными требованиями лиганда.

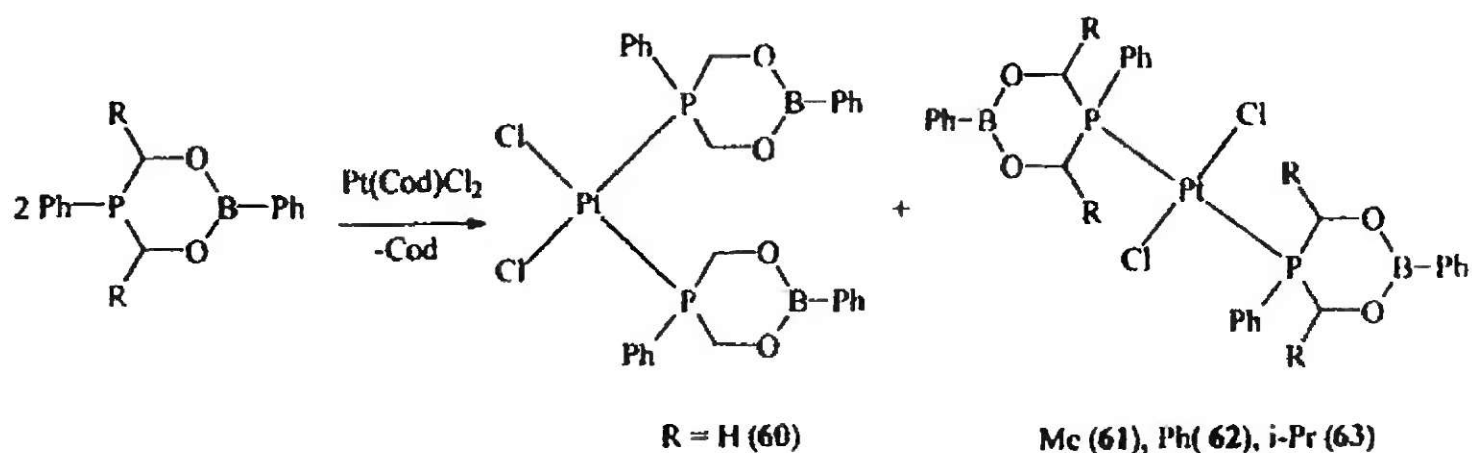
Вследствие возросших стерических требований, 4,6-дизамещенные 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринаны образуют только комплексы 56-59 с соотношением метал: лиганд

равным 1: 1. Координационные вакансии

центрального иона заполняются за счет пиридина, используемого в качестве растворителя.



Увеличение стерических требований фосфинов должно приводить к реализации *транс*-расположения лигандов в плоско-квадратных комплексах платины(II) и палладия(II). Действительно, оказалось, что незамещенный 1,3,2,5-диоксборафосфоринан, как и описанные в главе 2 1,3,5-диазафосфоринаны, образует *цис*-P,P-комплекс 60, в то время как для 4,6-дизамещенных производных характерно образование *транс*-P,P-комплексов 61-63.



Оказалось, что конический угол ( $\Theta$ ) лиганда в комплексе 63 (рис. 12) задается не только метиновым протоном изопропильного радикала и орто-протоном фенила при атоме фосфора, но и мета-протоном фенила при атоме бора (рис. 13). Рассчитанное значение конического угла 4,6-ди-изопропил-1,3,2,5-диоксборафосфоринана  $182^\circ$  позволяет отнести его к стерически загруженным лигандам.

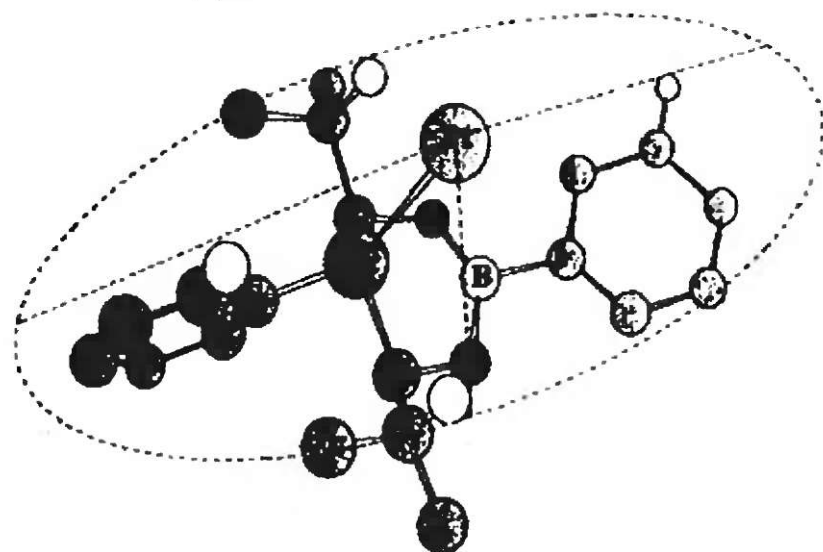
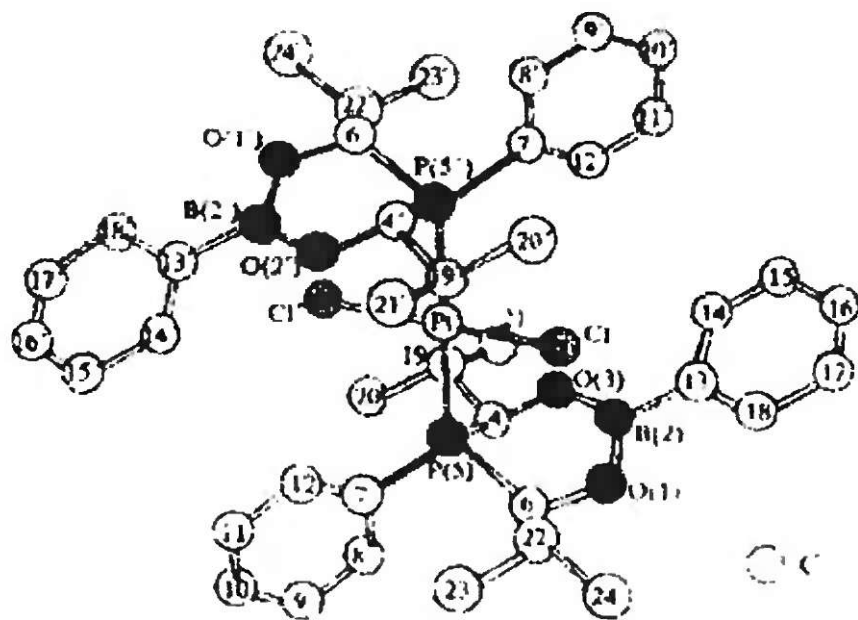
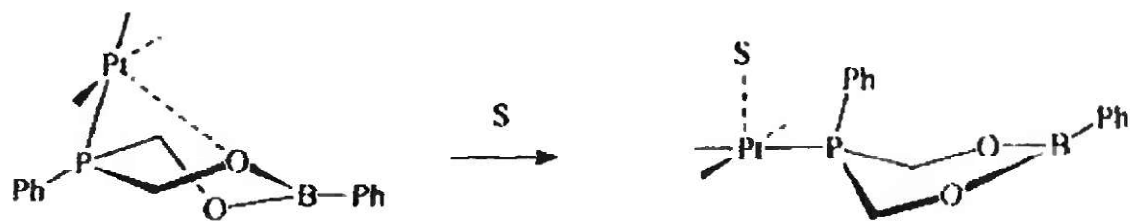


Рис. 12. Структура 63.

Рис. 13.  $\Theta$  лиганда в комплексе 63.

В растворах для комплексов 1,3,2,5-диоксборафосфоринанов наблюдаются конформационные превращения, характерные для шестичленных гетероциклов. Так, методом  $^1\text{H}$  ЯМР показано, что в ДМФА лиганды в комплексе 60, как и описанные в разделе 2.1.

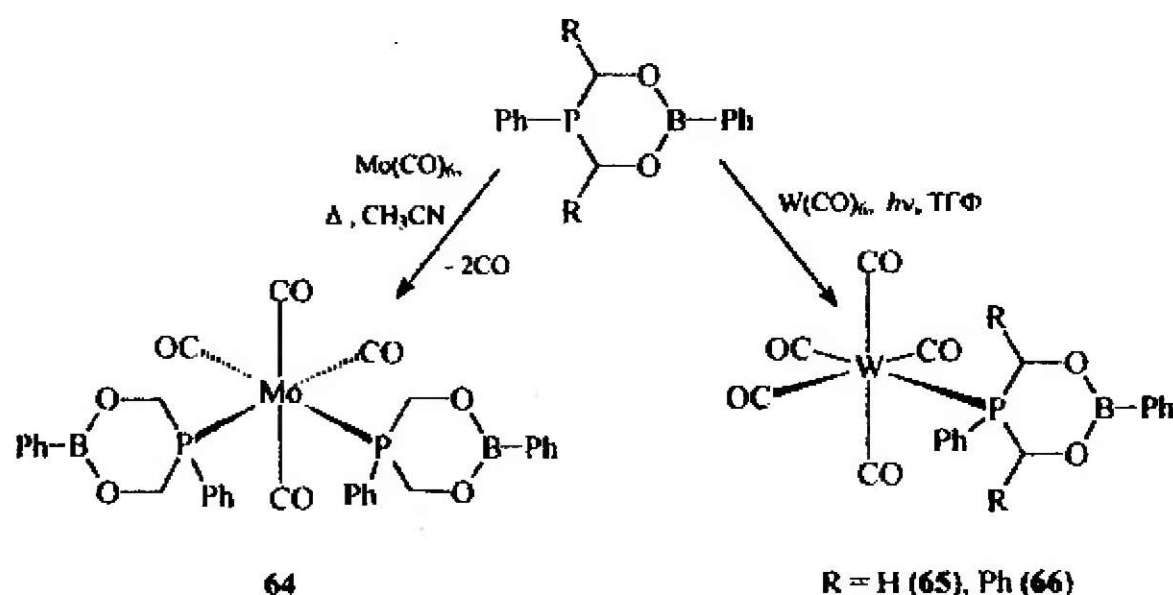


1,3,2,5-диазафосфоринаны, преимущественно находятся в конформации "кресло" с экваториальным расположением связей P-Pt, т.е. в конформации с наименьшими стерическими требованиями. Интересно, что сразу после растворения в ацетонитриле наблюдается несимметричная конформация с двумя неэквивалентными метиленовыми группами. Динамический эксперимент ЯМР показал, что происходит постепенный переход в конформацию "кресло", а период полупревращения составляет примерно



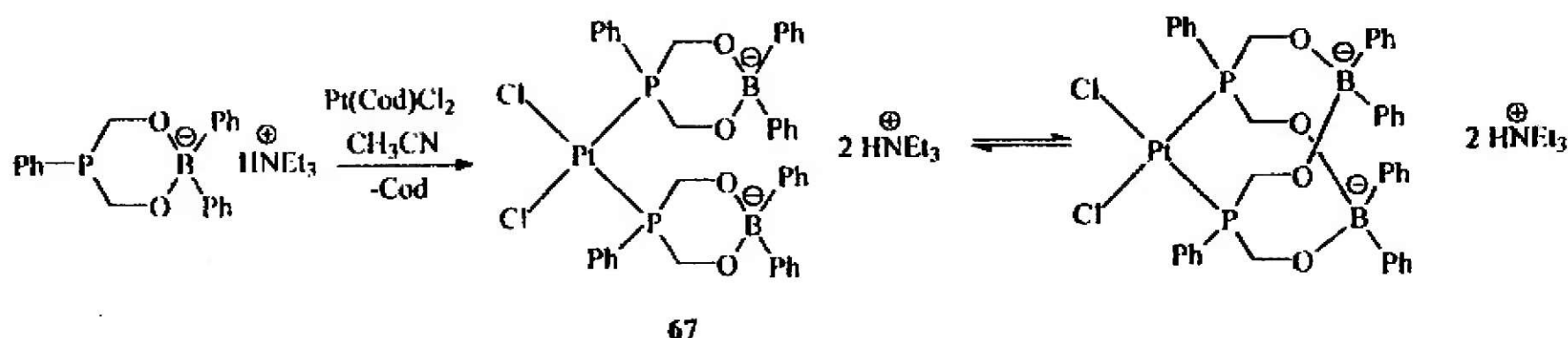
240 часов. Вероятно, несимметричная конформация стабилизирована слабым взаимодействием между оксиборильным фрагментом и центральным ионом, которое полностью разрушается в основном ДМФА.

Окгаэдрические комплексы с карбонилами W(0) (65, 66) и Mo(0) (64) были получены методами фотохимического и термического замещения CO на 1,3,2,5-диоксaborафосфоринан в соответствующих гексакарбонилах. Необходимо отметить, что получить комплексы  $L_2Mo(CO)_4$  для 4,6-дизамещенных 1,3,2,5-диоксaborафосфоринанов не удалось, вероятно, из-за значительных стерических требований этих гетероциклических лигандов.



### 3.3. Синтез, строение и таутомерия комплексов триэтиламмоний-2,2,5-трифенил-1,3,2,5-диоксaborатафосфоринана и 2,2,5-трифенил-4-метил-1,3,2,5-оксазониборатафосфорин-3-ена.

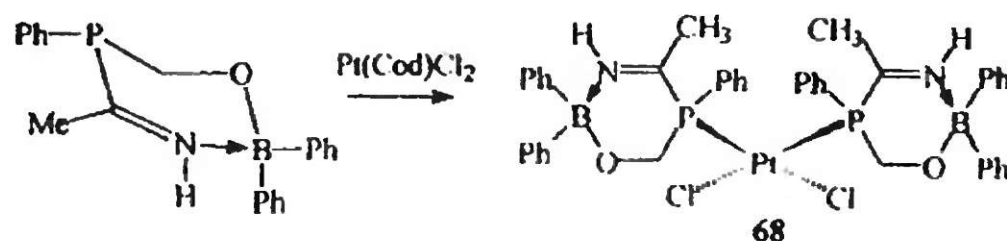
Аммониевые соли 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринанов в растворах обладают ион-комплексной таутомерией, легко переходя от липофильной комплексной формы к гидрофильной ионной. Ион-комплексная таутомерия двух или большего числа подобных лигандов, сближенных в координационной сфере переходного металла, может корректировать липо-гидрофильные свойства комплексной частицы в целом в зависимости от свойств среды, а также реализоваться в новых межлигандных формах. Фосфин 46 с  $Pt(cod)Cl_2$  образует цис-Р,Р-комплекс 67. Методом  $^1H$  ЯМР было показано, что снижение температуры приводит к вырождению  $(AB)_2X$  спиновой системы метиленовых протонов гетероциклического лиганда комплекса 67, что наряду с данными кондуктометрии и ИК спектроскопии указывает на реализацию межлигандной ион-комплексной таутомерии с преобладанием макроциклической ионной формы.



Нами было показано, что 4,6-дизамещенные триэтиламмоний 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринаны 47-52 и 67-68 в растворах обратимо диссоциируют до соответствующего вторичного фосфина и альдегида. Вероятно, подобная диссоциация и приводит к

появлению множества продуктов в реакциях комплексообразования 4,6-дизамещенных триэтиламмоний 1,3,2,5-диоксaborатафосфоринанов 47-52 и 67-68 с бензонитрильными и циклооктадиеновыми комплексами дихлороплатины (II).

2,2,5-Трифенил-4-метил-1,3,2,5-оксазониборатафосфорин-3-ен, в отличие от упомянутых выше симметричных гетероциклических P,B-содержащих соедине-



ний, имеет три донорных атома различной природы (P, N, O), лабильную координационную связь N-B и метильный заместитель в положении 4 гетероциклического фрагмента, и следовательно, асимметрический атом фосфора. 2,2,5-Трифенил-4-метил-1,3,2,5-оксазониборатафосфорин-3-ен легко взаимодействует с дихлоро(1,5-циклооктадиен)платиной (II) в ацетонитриле с образованием комплекса 68. Наличие единственного сигнала в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  указывает на то, что выделенный комплекс представляет собой один из двух возможных диастереомеров, обусловленных асимметрическим окружением двух атомов фосфора.

Детально строение комплекса 68 было изучено методом РСА. Асимметрические атомы фосфора имеют одинаковую конфигурацию, а выделенный комплекс представляет собой рацемическую смесь RR- и SS-изомеров.

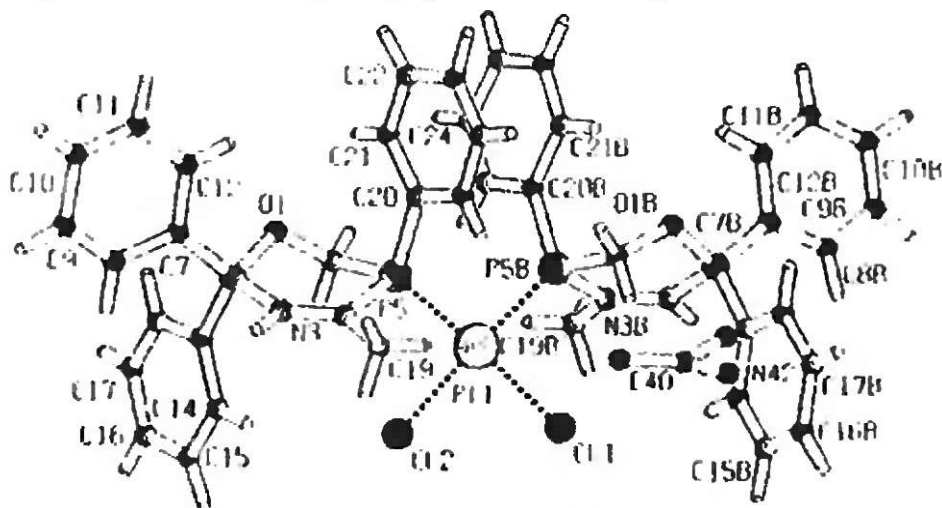


Рис. 14. Структура 68

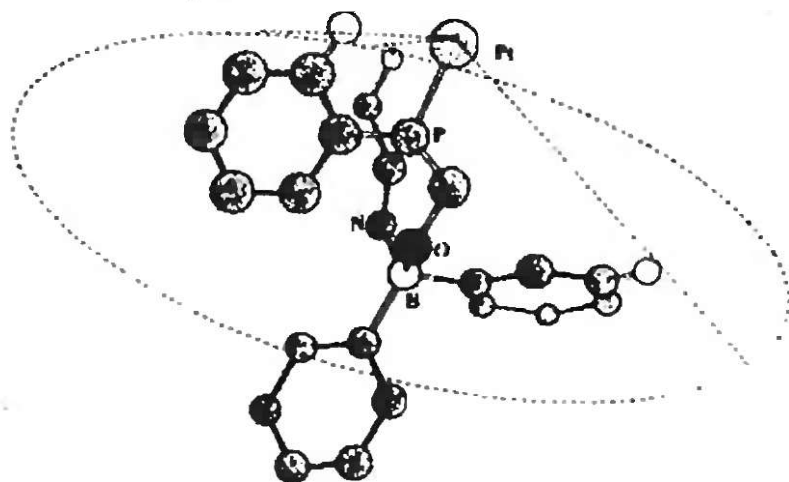


Рис. 15.  $\Theta$  лиганда в комплексе 68.

Циклические фосфиновые лиганды в комплексе 68 имеют приблизительно одинаковую конформацию "полукресло" и сходные геометрические параметры. Фенильные заместители при атомах фосфора занимают псевдоаксиальное положение, а связь P-M находится в псевдоэкваториальной позиции.

Увеличение угла P-Pt-P в комплексе 68 ( $98.7^\circ$ ) по сравнению с платиновыми и палладиевыми комплексами 1,3,5-диазафосфоринанов 4А ( $96.4^\circ$ ) и 2 ( $96.0^\circ$ ) может быть объяснено стерическими требованиями лиганда. Действительно, оказалось, что рассчитанный конический угол 2,2,5-трифенил-4-метил-1,3,2,5-оксазониборатафосфорин-3-енового лиганда в комплексе 68 ( $\Theta = 158^\circ$ ) заметно превышает величину конического угла 1,3,5-диазафосфоринанового лиганда в аналогичной конформации.

На рисунке 15 видно, что существенный вклад в общий объем лиганда вносит мета-протон аксиального фенильного заместителя у атома бора. В этом проявилась еще одна особенность шестичленных гетероциклических лигандов – если в  $\gamma$ -положении относительно атома фосфора имеются заместители, то экваториальный замести-

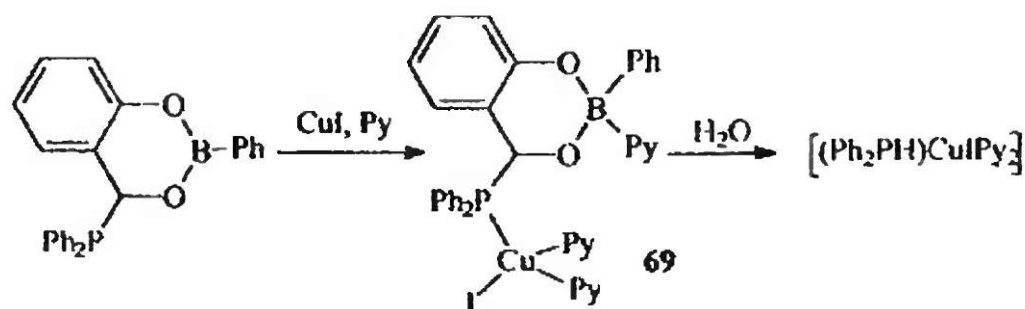
тель определяет стерические требования лиганда с аксиальной связью Р-М (см. строение комплекса 63), а аксиальный – лиганда с экваториальной связью Р-М.

В спектре ПМР комплекса 68 метиленовый фрагмент Р-CH<sub>2</sub>-О регистрируется в виде АВХ системы, характерной для циклических оксиметилфосфинов, а значения геминальных КССВ Р-Н ( $^2J(H^A, P) = 8.3$  и  $^2J(H^B, P) = 0$  Гц) согласуются со значениями двугранных углов Рt-Р-СН (H<sup>A</sup> - средн. 78° и H<sup>B</sup> - средн. 45°), определенными методом РСА. Это указывает на сохранение обнаруженной в кристалле конформации в качестве преобладающей и в растворе.

### 3.4. Синтез и реакционная способность комплексов 4-дифенилфосфино-1,3,2-диоксаборинанов.

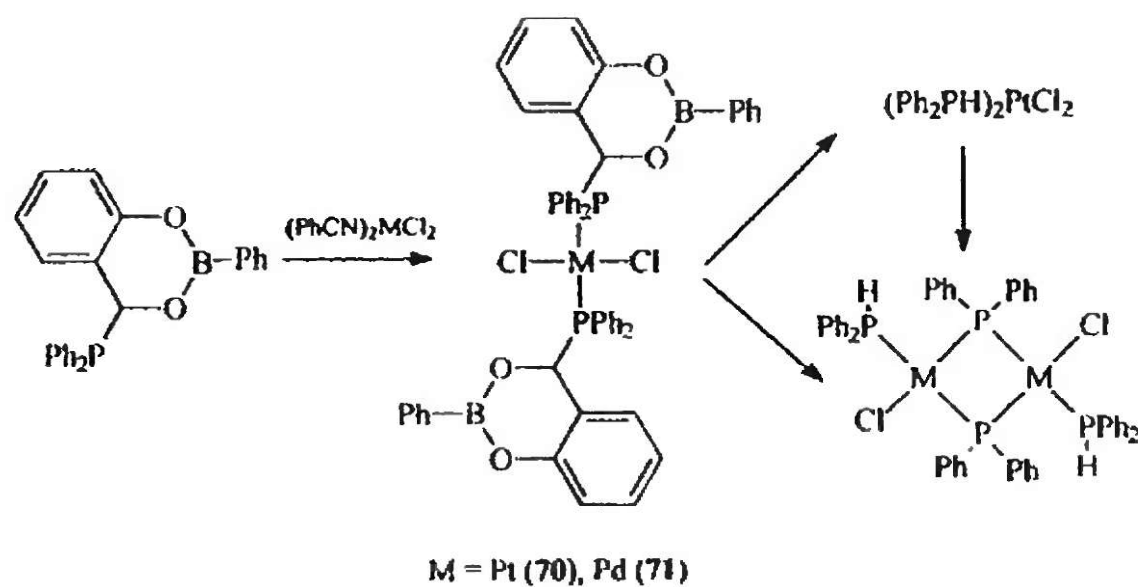
Косвенным подтверждением предположения о том, что легкий разрыв связей Р-С в системе Р-С-О-В ответственен за нестабильность комплексов циклических борил-оксиалкилфосфинов, имеющих алкильный или арильный заместитель у α-атома углерода, служат данные о комплексообразовании 4-дифенилфосфино-2-фенил-1,3,2-диоксаборинанов с экзоциклической фосфиногруппой.

Нами было показано, что 4-дифенилфосфино-2-фенил-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборинан взаимодействует с CuI в пиридине с образованием бесцветного кристаллического комплекса 69 с высоким выходом. Учитывая, что максимальное координационное число меди(I) четыре, можно предположить, что либо, как показано на схеме реакции, одна из молекул пиридина связывается с атомом бора, либо образуется заряженный комплекс  $[L(Py)_3Cu]I$ .



Сразу после растворения комплекса 69 в ЯМР спектрах имеется только один сигнал. Однако, буквально через несколько минут в растворе появляется сигнал с  $\delta^{31}P = -36$  и  $^1J(PH) = 306$  Гц (CHCl<sub>3</sub>) относящийся к продукту гидролиза – комплексу меди (I) с дифенилфосфином.

Аналогичное поведение обнаруживают платиновые и палладиевые комплексы 4-дифенилфосфино-2-фенил-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборинана. Полученные комплексы 70 и 71 имеют *транс*-конфигурацию центрально-



го иона. Вероятно, стерические требования ациклических фосфинов, несущих диоксабориновый заместитель, больше, чем у обычно используемого в координационной химии трифенилфосфина, образу-

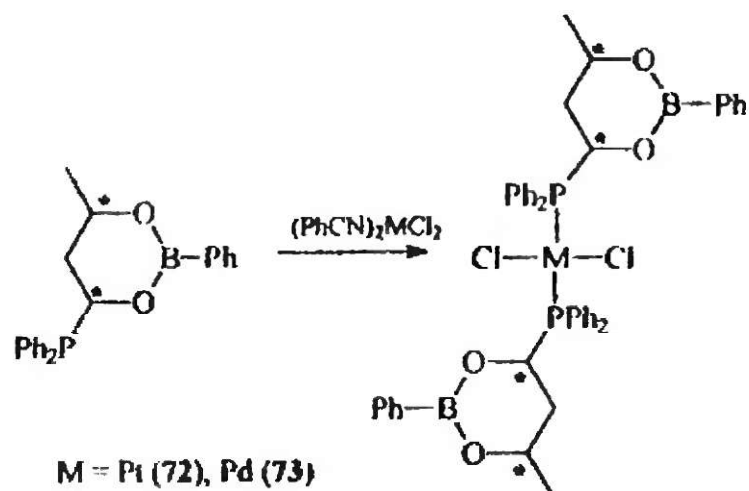


щего преимущественно *цис*-комплексы в ионами Pt (II) и Pd (II).

4-Дифенилфосфино-2-фенил-6-метил-1,3,2-диоксаборинан, в отличие от описанного выше 4-дифенилфосфино-2-фенил-5,6-бензо-1,3,2-диоксаборинана, имеет неплоский диоксаборинановый фрагмент, что препятствует образованию плоского сопряженного карбокатиона при разрыве связи P-C и объясняет гидролитическую устойчивость 4-дифенилфосфино-2-фенил-6-метил-1,3,2-диоксаборинана.

Комплексообразование 4-дифенилфосфино-2-фенил-6-метил-1,3,2-диоксаборинана, существующего в виде смеси двух стереоизомеров, с металлами платиновой группы протекает не селективно и образуется смесь стереоизомеров комплексов **72**, **73**. Следует подчеркнуть, что в спектрах отсутствуют

сигналы свободных лигандов и продуктов распада, связанных с разрывом связи P-C, характерных для комплексов с 4-дифенилфосфино-2-фенил-6-метил-1,3,2-диоксаборинаном, что указывает на их большую устойчивость по сравнению с **47-52** и **67-68**.



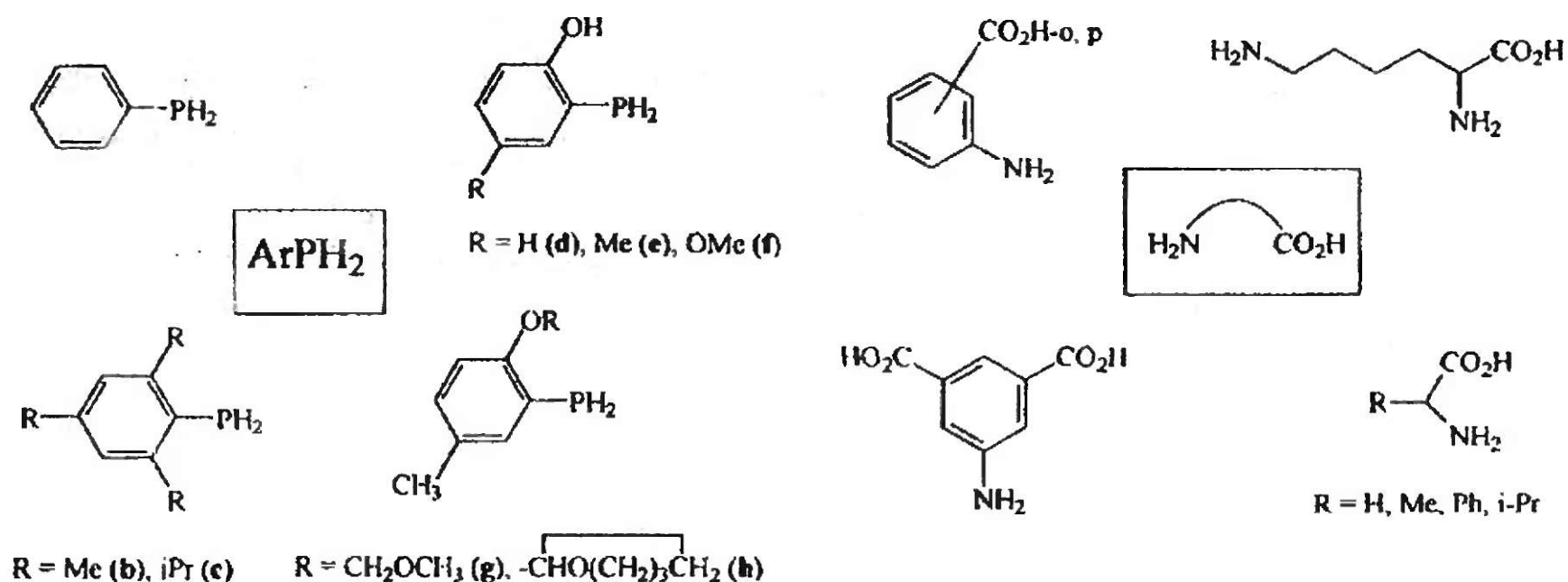
#### Глава 4. Конструирование $\beta$ -гетероциклических фосфиноаминокислот и хиральных водорастворимых металлокомплексов на их основе.

В главе 1 было показано, что самой существенной проблемой, стоящей на пути широкого использования гомогенного катализа в промышленности, является сложность отделения от продуктов реакции и регенерации катализатора. Наиболее успешным подходом оказалась идея растворения катализатора в отдельной фазе, несмешивающейся с реакционной массой, а именно использования в качестве растворителя для катализатора воду, учитывая ее дешевизну, доступность, безопасность и несмешиваемость с большим числом органических растворителей. Водорастворимость катализатора обычно достигается за счет использования лигандов, несущих несколько гидрофильных фрагментов.

Мы поставили задачу разработать собственный подход к синтезу водо-

растворимых фосфинов, основанный на реакциях конденсации первичных фосфинов, формальдегида и аминокислот (природные  $\alpha$ -аминокислоты, аминобензойные кислоты).

Предложенная реакция открывает возможности варьирования гидрофильности лигандов и комплексов за счет изменения числа и природы аминокислотных фрагментов, а также характеристик заместителя при атоме фосфора.



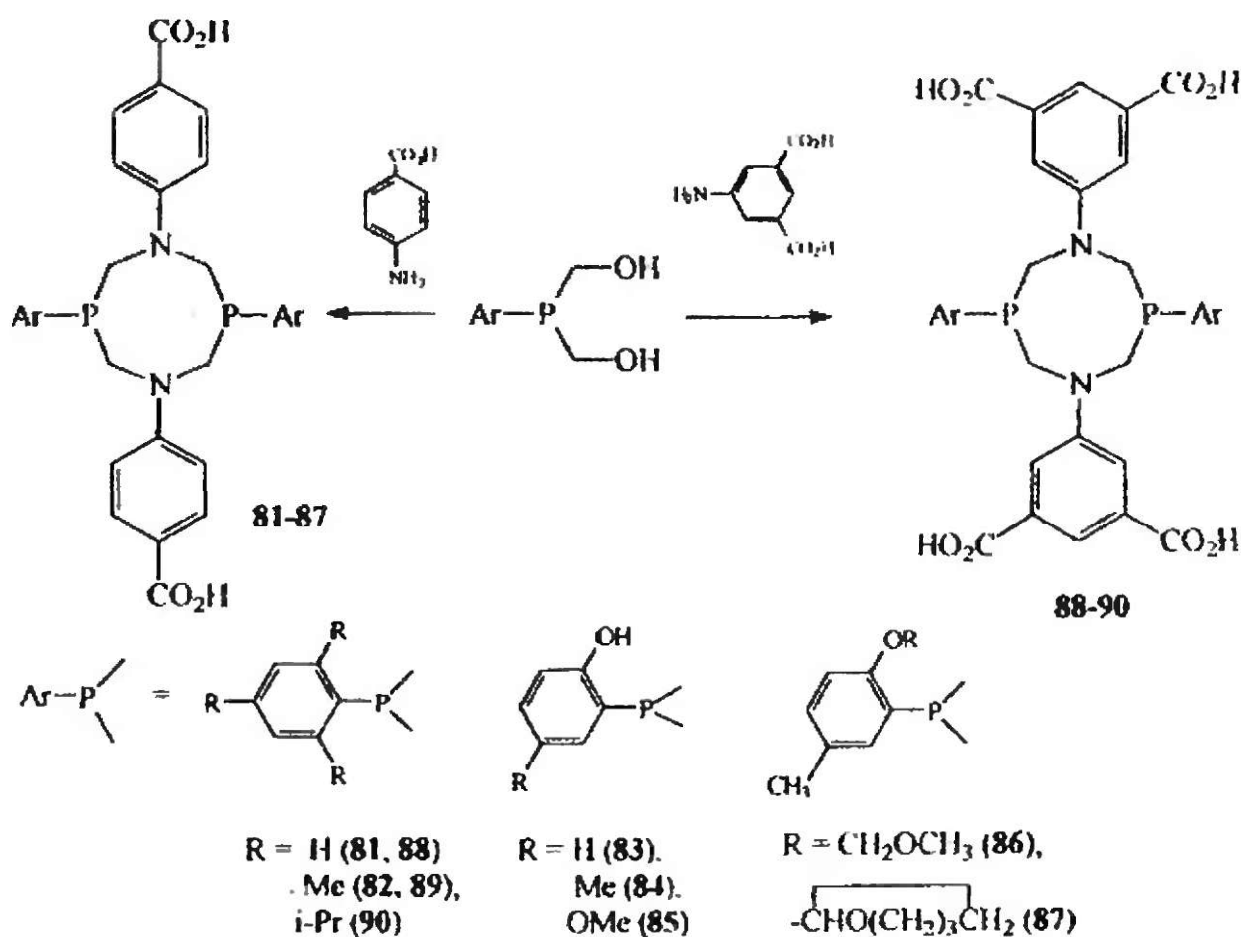
В ходе исследования предстояло ответить на ряд вопросов:

1. Как влияет строение первичного фосфина и соответствующей аминокислоты на направление реакции конденсации?
2. Каково поведение фосфиноаминокислот в органических растворителях и в воде, и в какой мере соблюдаются обнаруженные ранее закономерности?
3. Как повлияет на комплексообразующие свойства аминотилфосфинов введение кислотной группы?

#### 4.1. Синтез, особенности строения и поведение в водных растворах фосфиноаминокислот.

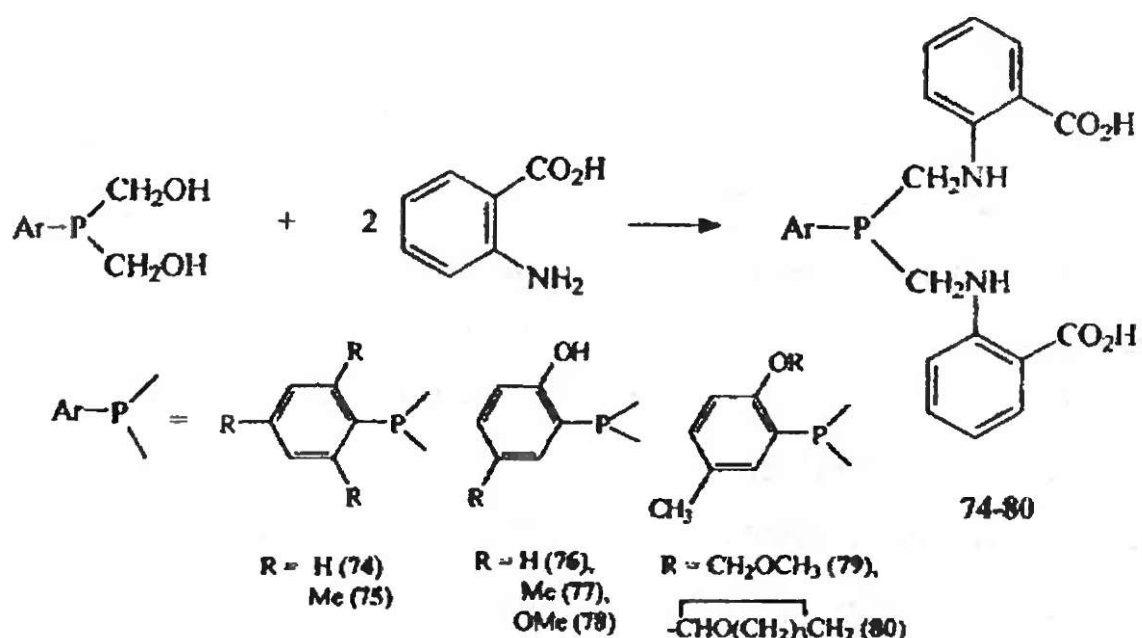
Фосфиноаминокислоты с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановым и ациклическим остовом на основе *p*-, *o*-аминобензойных, 5-аминофталевой кислот.

Известно, что, изменяя соотношение реагентов и условия проведения реакций конденсации, можно получать различные типы аминотилфосфинов. Однако, оказалось, что в ходе реакции орто-аминобензойной кислоты с бис(оксиметил)арилфосфинами при любом соотношении реагентов образуются преимущественно и являются единственными выделенными продуктами ациклические бис(орто-карбоксифениламинотил)-фосфины. Выходы линейных продуктов составляют 60-80% и при необходимости могут быть оптимизированы. Все полученные веществ-



ва представляют собой удобные в работе, устойчивые к окислению и гидролизу кристаллические соединения.

Было показано, что все бис(аминометил)фосфины 74-80 растворимы в воде в присутствии как минимум 2 эквивалентов основания или избытка кислоты (HCl). Данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  соединений 74-80 в щелочных водных растворах близки к анало-



гичным данным, полученным в метаноле и ДМФА. В кислых водных растворах наблюдается уширение и довольно резкое смещение сигнала атома Р в область слабых полей, вероятно связанное с протонированием атома Р. При подщелачивании воспроизводятся спектры, характерные для соответствующего бис(аминометил)фосфина. Полученные данные свидетельствует об устойчивости фосфинов 74-80 к гидролизу как в щелочных, так и в кислых водных растворах.

В другом направлении протекают реакции конденсации бис(оксиметил)фосфинов с пара-аминобензойной и 5-аминоизофталевой кислотами. В этом случае преимущественными и единственными выделенными продуктами были соответствующие фосфиноаминокислоты с 1,5,3,7-диазади-фосфациклооктановым скелетом. По данным РСА гетероциклические гибридные фосфины 82, 89 и 90

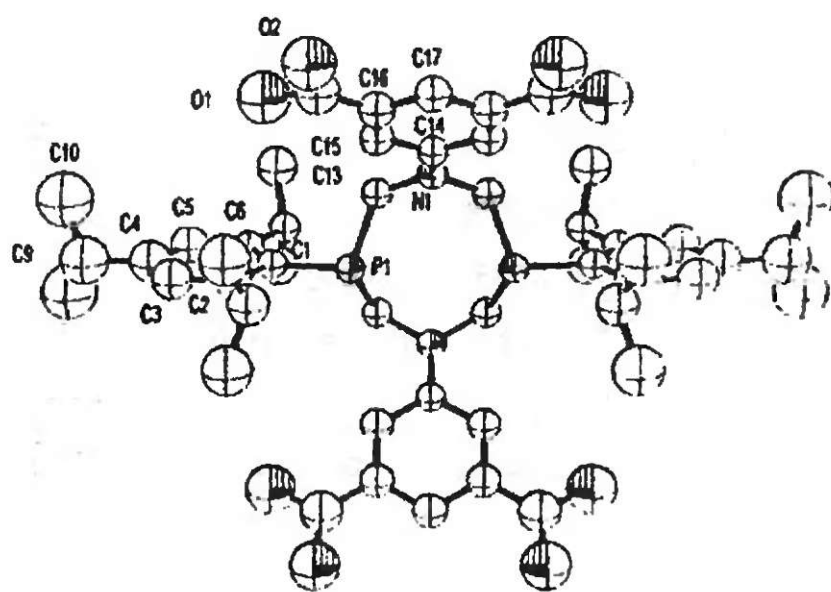


Рис. 16. Структура 90.

(рис. 16) в кристаллическом состоянии существуют в конформации "корона", как и описанные ранее 1,5,3,7-диазади-фосфациклооктаны без кислотных остатков.

Имеющие только по одному кислотному фрагменту производные о-аминобензойной кислоты 81-87, обладают ограниченной водорастворимостью в основных условиях, которая несколько увеличивается при переходе к о-фосфинофенолам 83-85. Четыре кислотные группировки гетероциклических фосфинов 88-90 в присутствии как минимум четырех эквивалентов основания обеспечивают достаточно высокую растворимость в воде даже для соединения 90, имеющего объемные гидрофобные заместители у атома фосфора. Так, максимальная концентрация мезитильного производного 89 в воде превышает, а для 90 приближается к 1М, что более чем

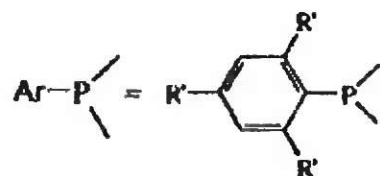
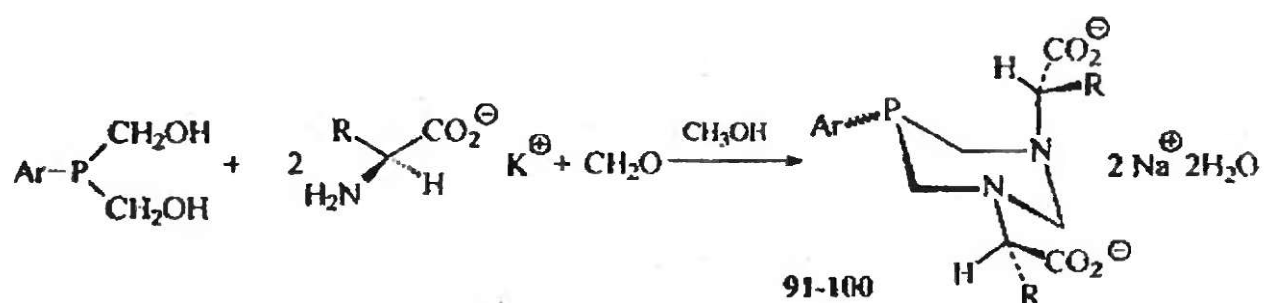


достаточно для реализации большинства каталитических процессов в бифазной системе органический растворитель - вода.

**Фосфиноаминокислоты с 1,3,5-диазафосфоринановым остовом на основе природных  $\alpha$ -аминокислот.**

Природные  $\alpha$ -аминокислоты в значительной мере отличаются от изученных ранее ароматических первичных аминов, включая аминобензойные и 5-амино-изофталевую кислоты. Так,  $\alpha$ -аминокислоты существуют в виде бетаинов с протонированной аминогруппой, практически не вступающей в реакцию конденсации. При разрушении бетаиновой структуры в присутствии сильных оснований,  $\alpha$ -аминокислоты превращаются в аналоги первичных алкиламинов, реакции конденсации которых с гидроксиметилфосфинами мало изучены, т.к. из-за большой нуклеофильности аминогруппы кроме желаемых соединений образуется целый ряд побочных продуктов, вероятно, полимерного строения.

Оказалось, что соли природных хиральных  $\alpha$ -аминокислот (глицин, S-аланин, S- и R-фенилглицин и S-валин) несмотря на различные электронные и стерические характеристики замести-



$R' = H$   $R = H$  (91);  $R = Me$  (92);  $R = Ph$  (93)  
 $R' = Me$   $R = H$  (94);  $R = Me$  (95);  $R = Ph$  (96);  $R = i-Pr$  (97)  
 $R' = i-Pr$   $R = H$  (98);  $R = Me$  (99);  $R = Ph$  (100)

телей в  $\alpha$ -положении к атому азота в условиях реакции конденсации образуют в качестве преобладающих в реакционных смесях и единственных выделенных продуктов натриевые или калиевые соли соответствующих 1,3-ди(карбоксилатометил)-5-арил-1,3,5-диазафосфоринанов (91-100).

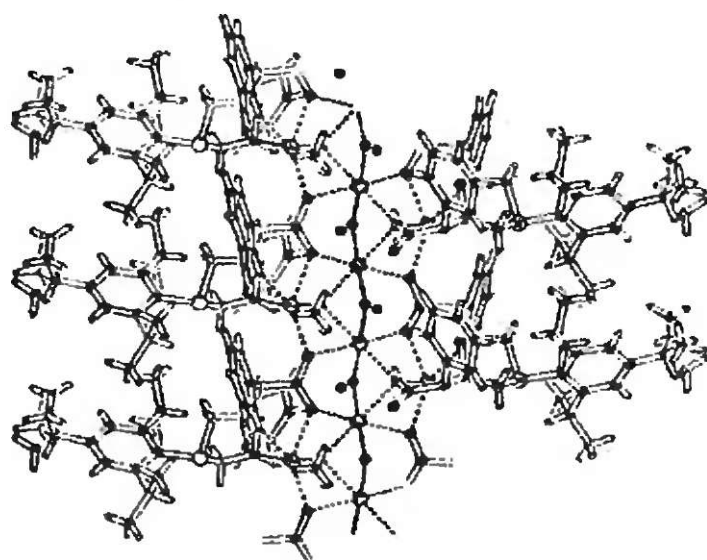
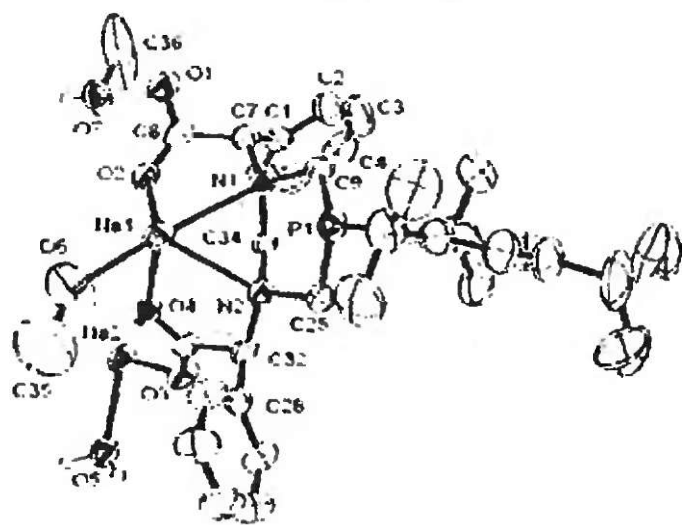


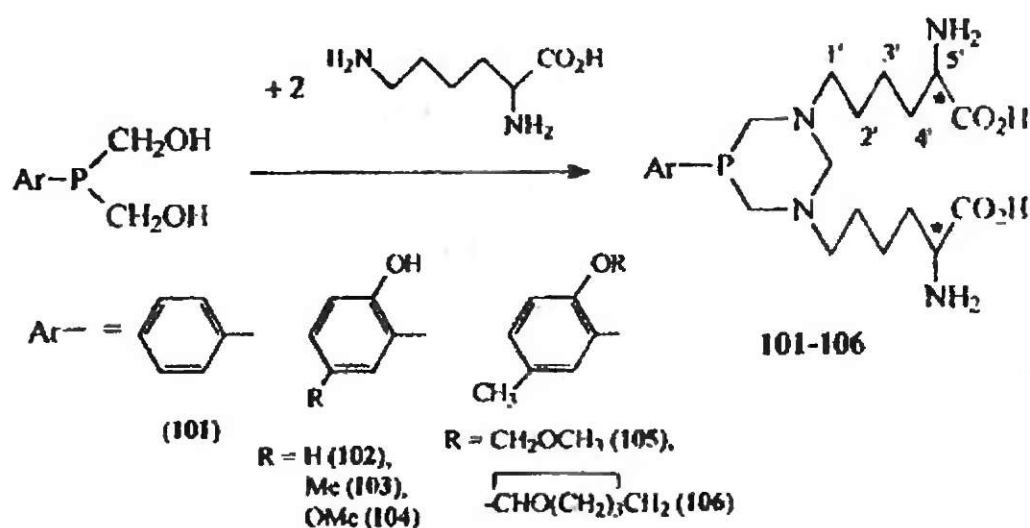
Рис. 17. Структура 100.

Рис. 18. Надмолекулярная структура 100.

Строение 91-100 устанавливалось комплексом физикохимических методов и было подтверждено данными РСА фосфина 100 (рис. 17). Как и описанные ранее 1,3,5-диазафосфоринаны, гетероциклический фосфин 100 существует в конформации "кресло" с триэкваториальным расположением экзоциклических заместителей. Один

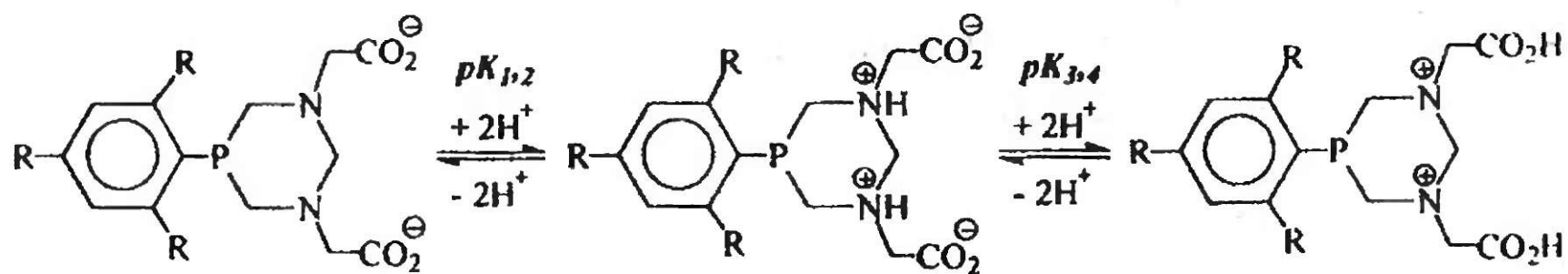
из катионов натрия связан с жесткими донорными атомами цикла (атомы N) и обеими карбоксилатными группами, демонстрируя возможность аминокислотных фрагментов фосфиноаминокислот захватывать ионы металлов в бис-хелатный комплекс. Второй участвует в межмолекулярных взаимодействиях. В результате образуется надмолекулярная структура из двух столбцов, расположенных друг над другом 1,3,5-диазафосфоринановых циклов, удерживаемых вместе координационными связями с тройным рядом катионов натрия (рис. 18.)

Несколько по-иному протекает взаимодействие бис(оксиметил)фосфинов с лизином, имеющим дополнительную аминогруппу. Для проведения реакции не требуется введения щелочей, а в результате образуются 1,3,5-диазафосфоринаны 101-106 с гидрофильными хиральными аминокислотными фрагментами удаленными гетероциклического остова.



Растворение солей фосфиноаминокислот 91-100 в воде приводит к смещению сигнала в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  в сторону сильных полей и незначительным изменениям в общей картине спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Следовательно, структура и конформационное поведение гетероциклических соединений в водном растворе не претерпевает серьезных изменений по сравнению с обычными органическими растворителями.

Фосфиноаминокислоты в водных растворах в зависимости от pH существуют в различных формах, превращаясь по мере уменьшения pH из дианиона в соответствующий дикатион. Определить границы существования различных форм лигандов представлялось важным вследствие известной зависимости реакционной способности водорастворимых фосфиновых катализаторов от pH водной фазы.



Методом потенциометрического титрования было показано, что все возможные формы лигандов 91, 94 и 98 могут реализовываться в водных растворах, и определены константы pKa соответствующих форм фосфиноаминокислот.

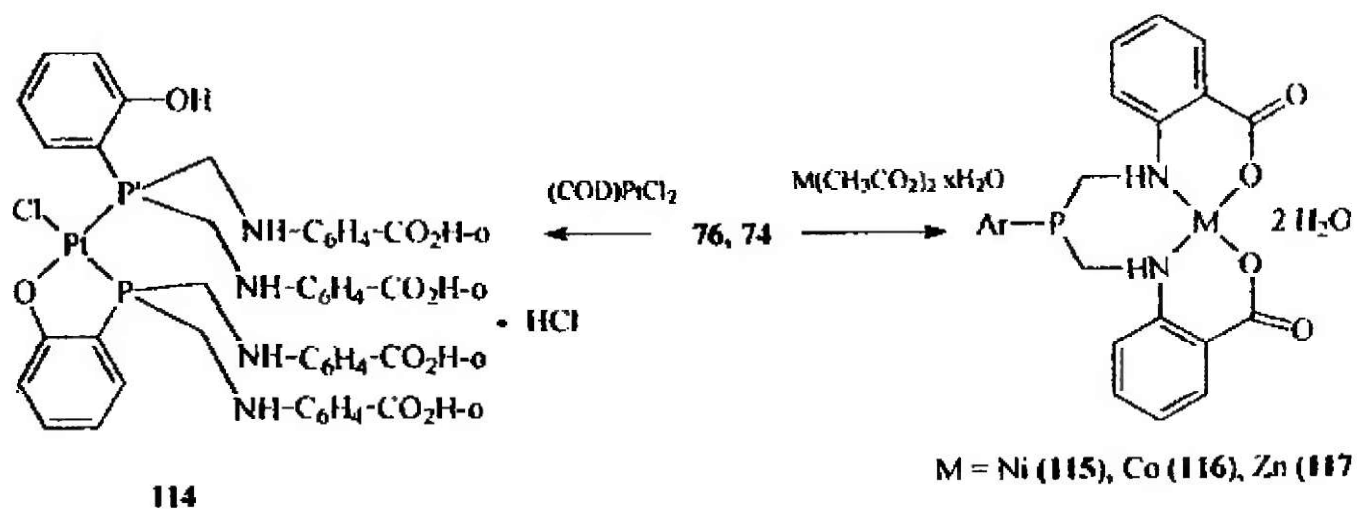
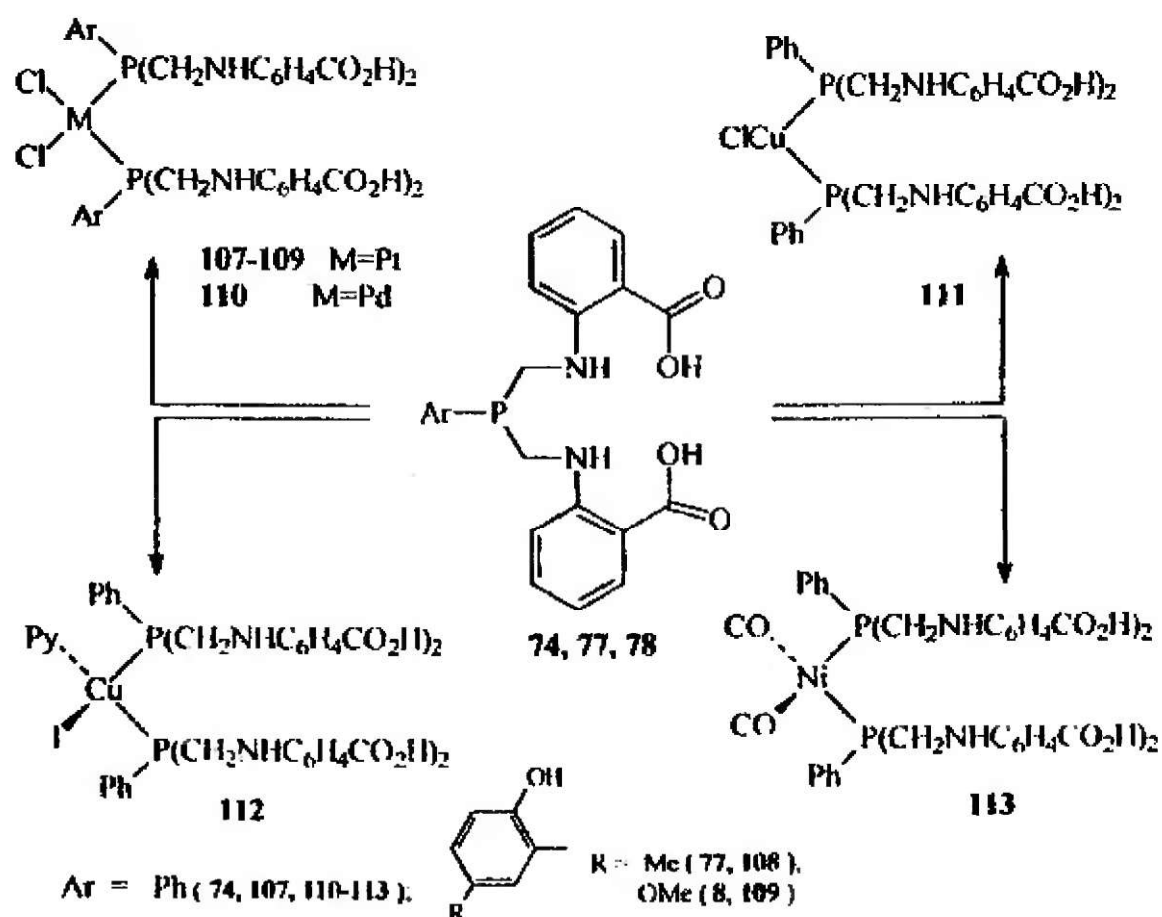
Оказалось, что дианионная форма преобладает при pH >10. Преобладающее содержание моноаниона приходится на интервал pH 7.3 – 9.0. При дальнейшем снижении pH наблюдается широкая область преобладания нейтральной бетаиновой формы. Таким образом, оказалось, что в широком диапазоне pH вполне вероятна реализация внутрикомплексных структур с координационной связью P-M и ковалентной связью между металлом и карбоксилатной группой.

Кроме того, необходимо отметить, что наблюдается четкая зависимость растворимости фосфиноаминокислот от липофильности заместителей при атомах фосфора и азота. Так, водорастворимость фосфиноаминокислот заметно снижается при замене радикала у атома фосфора с фенила (91-93) на мезитил (94-97) и далее на триизопропилфенил (98-100). Последние проявляют амфифильные свойства и растворяются как в воде, так и в хлороформе.

#### 4.2. Комплексы фосфиноаминокислот с переходными металлами.

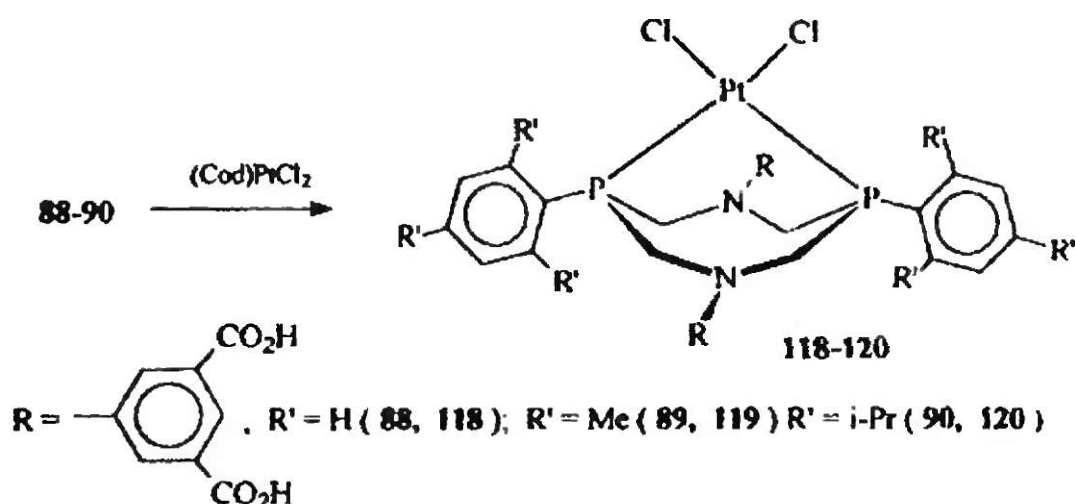
При изучении комплексообразующей способности фосфиноаминокислот мы использовали производные ряда переходных металлов (см. главы 2 и 3), но основное внимание уделяли соединениям Pt(II), т.к. для этих ионов разработаны эффективные ЯМР и ИК-методы контроля геометрии центрального иона, электронных и стерических параметров лиганда.

Было показано, что с широким кругом нуль-, одно- и двухвалентных переходных металлов ациклические фосфиноаминокислоты 74 и 77-78 образуют Р-комплексы 107-113. При этом не наблюдалось ни темплатных превращений аминотетил-фосфиновых лигандов, сближенных на матрице переходного металла, ни взаимодействия центрального иона с функциональными группами гибридного фосфина. Однако, при взаимодействии полифункционального фосфина 76 с  $[Pt(cod)Cl_2]$  с небольшим выходом был выделен комплекс 114, в котором один из лигандов выступает в качестве Р,О-хелатного. С ацетатами переходных металлов 74 реагирует исключительно по аминокислотному фрагменту, давая металлсодержащие фосфины 115-117.





Комплексообразующая способность фосфиноаминокислот с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановым скелетом была изучена на примере наиболее гидрофильных соединений 88-90. Оказалось, что в условиях термодинамического контроля, 88-90 с  $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  образуют хелатные P,P-комплексы 118-120. По данным РСА комплексов 118 и 119 (рис. 19), а также спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  гетероциклические лиганды в хелатных комплексах 118-120 в кристаллическом состоянии и растворах преимущественно существуют в конформации, характерной для 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов “кресло-ванна”.



Как было показано в разделе 2.2., гетероциклическая структура бидентатного лиганда предопределяет расположение экзоциклического заместителя у атома фосфора в плоскости RMP. Сближение объемных заместителей (Mes, Tipp) у атома фосфора с центральным ионом приводит к активации СН (о- $\text{CH}_3$  для 119 или о- $\text{CH}(\text{Me})_2$  для 120) связи первого с последующим отщеплением  $\text{HCl}$  и образованием связи  $\text{M-C}$ . Строение внутрикомплексного соединения 121 подтверждено РСА (рис. 20).

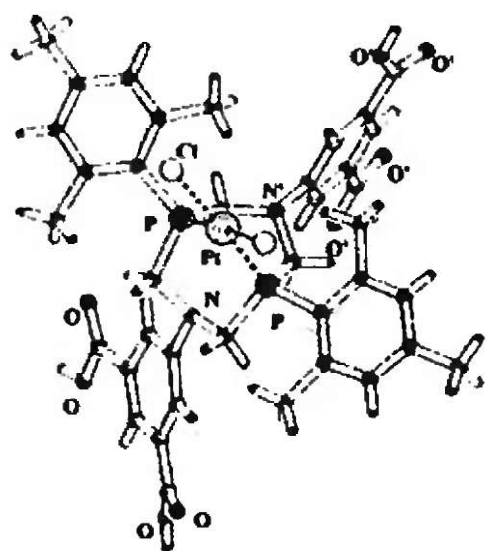


Рис. 19. Структура 119.

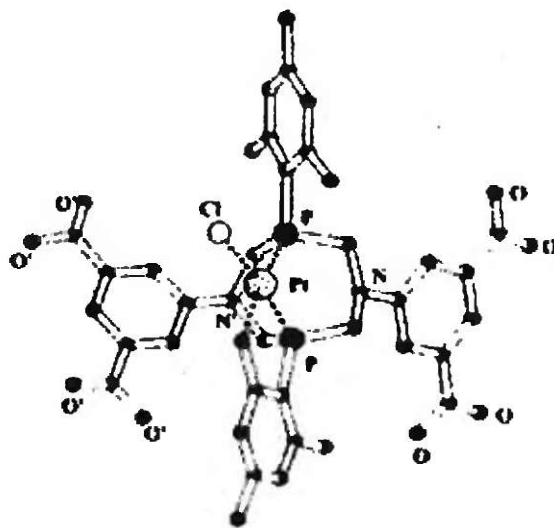


Рис. 20. Структура 121.

Мы уже отмечали (см. раздел 2.2), что в конформации “кресло-ванна” азот и заместитель при этом атоме находятся в непосредственной близости от центрального иона переходного металла и занимают псевдоапикальное положение в координационной сфере комплексов с плоско-квадратной конфигурацией. Особенный интерес представляют хиральные заместители, находящиеся в этом положении. В качестве модельного соединения мы синтезировали 1,5,3,7-диазадифосфациклооктаны 122r (рис. 21) и 122s на основе хиральных R- и S-1-метил-бензиламинов и

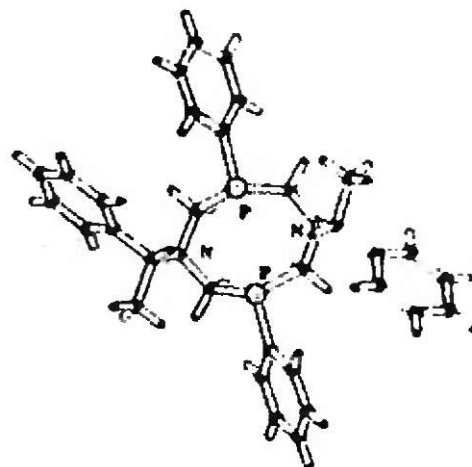
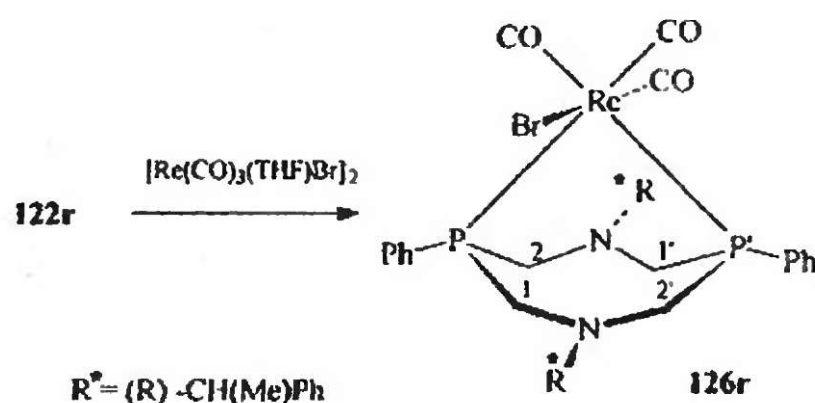


Рис. 21. Структура 122r.

изучили их комплексообразующие свойства. Метиленовые группы гетероцикла неэквивалентны из-за наличия двух асимметрических заместителей в 1,5-положении и регистрируются в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в виде двух (AB)X систем. Это создает асимметричное окружение у атомов фосфора в молекуле 122.

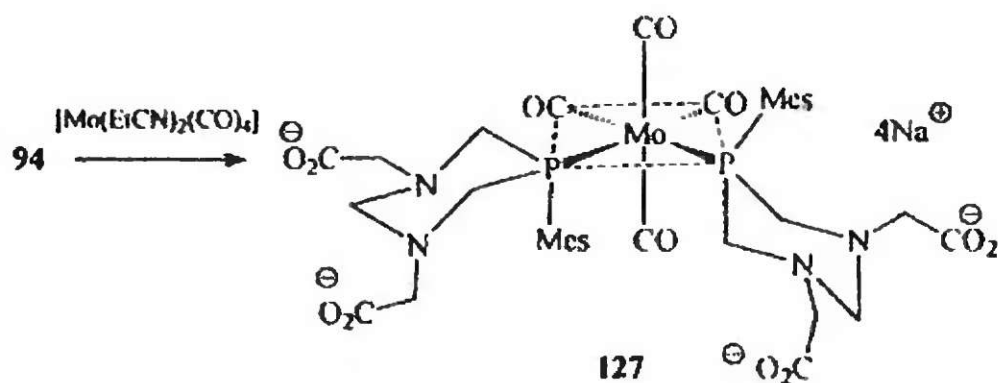
Оказалось, что 122, в отличие от описанных ранее соединений с 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановым остовом, хорошо растворяется во многих органических растворителях, например в хлористом метиле и хлороформе. Такая необычно высокая растворимость открывает возможность получения комплексов переходных металлов в мягких условиях. Так, нами были синтезированы нейтральные  $[\text{LMCl}_2]$  ( $\text{L} = 122$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$  123) и ионные  $[\text{L}_2\text{M}]\text{Cl}_2$  ( $\text{L} = 122$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$  124,  $\text{M} = \text{Pt}$  125) комплексы, характерные для 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов. Хиральные заместители у азотов азота в комплексах 123-125 эквивалентны.

Иная картина наблюдается в несимметричном октаэдрическом комплексе рения 126. В спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  наблюдаются сигналы двух неэквивалентных атомов фосфора. Неэквивалентность хиральных заместителей у атомов азота приводит к неэквивалентности всех четырех метиленовых групп в 1,5,3,7-диазадифосфациклооктановом фрагменте, которые формируют различное окружение атомов фосфора цикла.



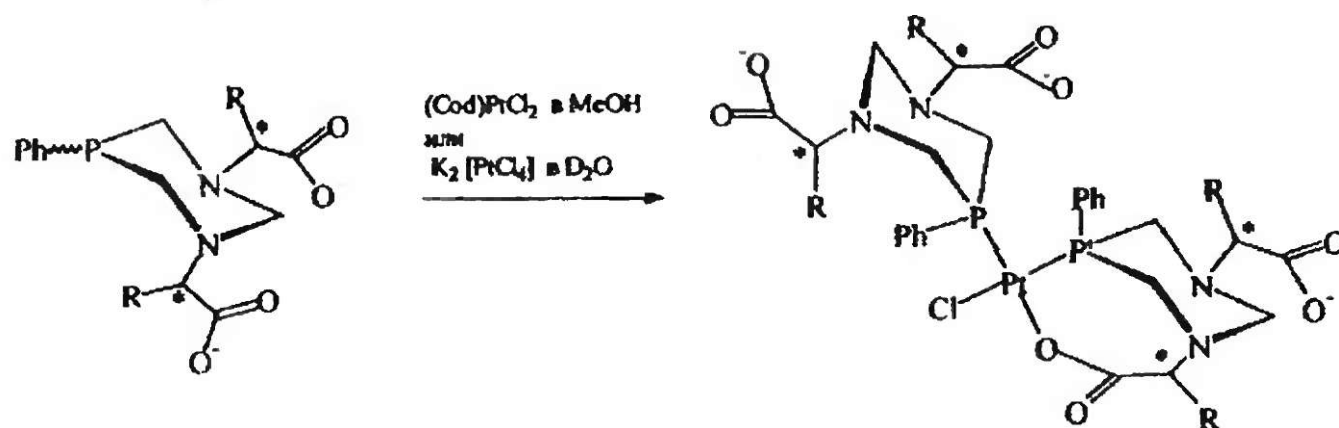
Как нами было показано выше, фосфиноаминокислоты 91-100 с диазафосфоринановым остовом по своему строению и конформационному поведению близки к изученным нами 1,3,5-диазафосфоринанам (раздел 2.1.), имеющим арильные или бензильные заместители у атомов азота. Однако, наличие двух карбоксилатных фрагментов в непосредственной близости от атомов фосфора вносит свои коррективы в реакции комплексообразования этого типа фосфиноаминокислот.

Оказалось, что даже с объемным мезитильным заместителем при атоме фосфора фосфиноаминокислота 94, имеющая диазафосфоринановый остов, реагирует с бис-(пропионитрил)тетракарбонилмолибденом с образованием водо-растворимого *цис*-комплекса 127.



Реакционная способность фосфиноаминокислот 91-93 по отношению к производным дихлороплатины(II) заметно отличается от обычных диазафосфоринанов. Оказалось, что практически сразу после смешения раствора солей 91-93 с производными  $\text{Pt}(\text{II})$  ( $[\text{Pt}(\text{cod})\text{Cl}_2]$  в смеси метанол-хлористый метиле или  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  в воде в спектрах ЯМР реакционных смесей наблюдается практически одинаковая картина, согласующаяся с образованием комплексов 128-130 с P и P,O-связанными фосфиноаминокислотными лигандами. При удалении растворителя были выделены

соединения **128-130**, представляющие собой желтые гигроскопичные порошки, плохо растворимые в органических растворителях, но хорошо - в воде и в метаноле.

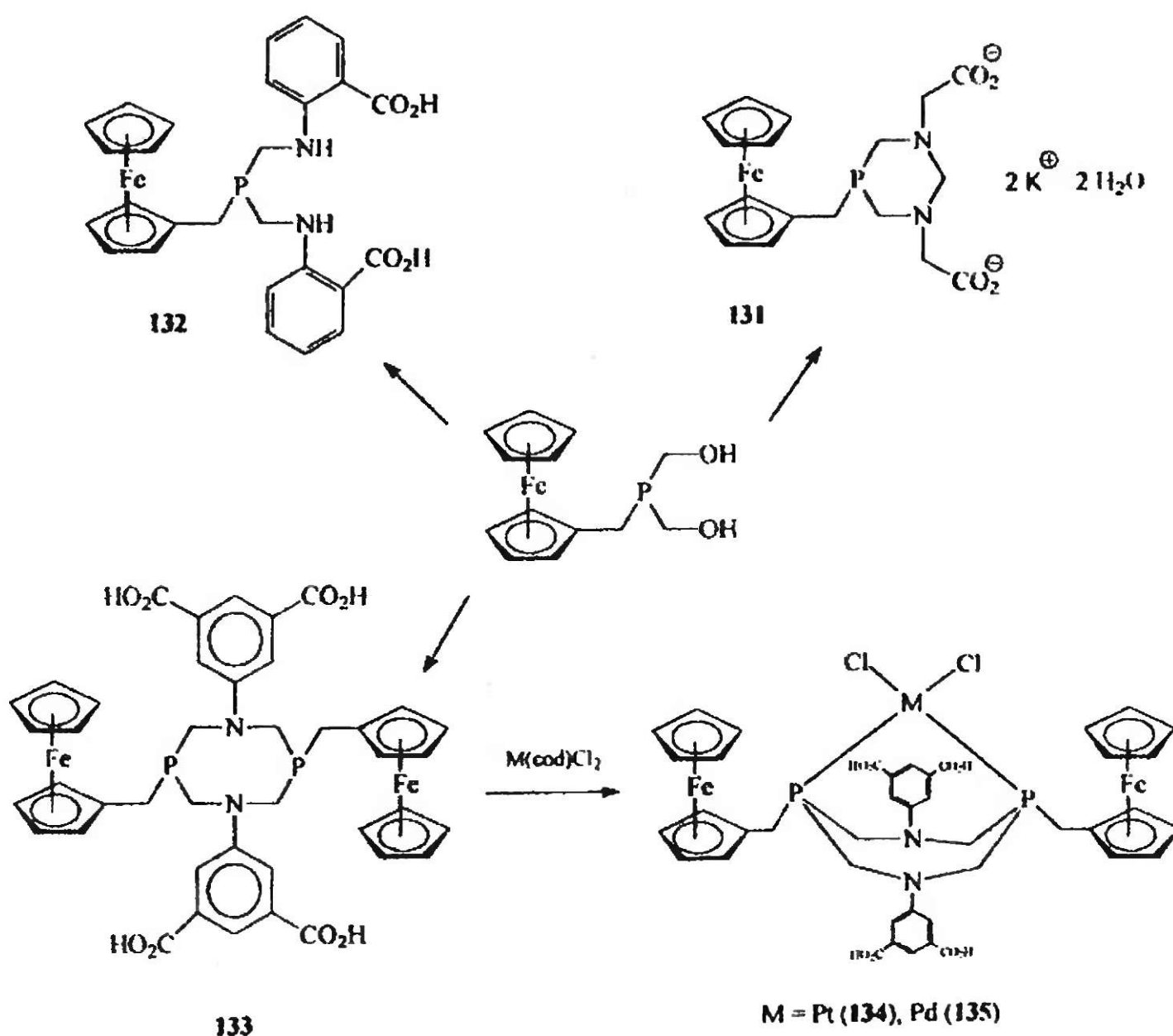


R = H ( **91**, **128** ), CH<sub>3</sub> ( **92**, **129** ), Ph ( **93**, **130** )

**128-130**

Синтезированные недавно ферроценометилфосфин и бис(гидроксиметил)ферроценометилфосфин представляют собой редкие примеры стабильных на воздухе металлоорганических фосфинов. Возможности этих лигандов, связанные как с формированием би- и полиядерных структур, так и с активностью катализаторов на их основе, только начинают исследоваться.

Мы поставили цель синтезировать ряд наиболее стабильных фосфиноаминокислот на основе ферроценометилфосфина и изучить их комплексообразующую способность по отношению к производным металлов платиновой группы. Базируясь на обнаруженных нами закономерностях в реакциях конденсации аминокислот с бис(гидроксиметил)арилфосфинами, мы получили все три возможные типа фосфиноаминокислот.



M = Pt ( **134** ), Pd ( **135** )



Учитывая высокую стабильность **133** и склонность 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов к образованию хелатных комплексов, представляло интерес изучить реакции **133** с производными металлов подгруппы никеля, имеющими плоско-квадратное строение центрального иона. Оказалось, что реакции комплексообразования **133** с  $(cod)MCl_2$  ( $M = Pt, Pd$ ) легко протекают в ДМФА с образованием комплексов **134**, **135**. В присутствии как минимум четырех эквивалентов щелочи трехъядерные комплексы **134** и **135** растворяются в воде. Как и в случае свободных фосфиноаминокислот, депротонирование лиганда вызывает высокопольное смещение сигнала в спектрах ЯМР  $^{13}P$  относительно нейтральной молекулы ( $\Delta\delta \approx -6 - 10$  м.д.) и некоторое уменьшение КССВ  $PtP$ .

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено комплексное исследование комплексообразующих свойств, динамического и конформационного поведения, реакционной способности новых полидентатных  $\beta$ -гетероатомных 6- и 8-членных циклических фосфинов на матрице переходного металла. Установлены основные стерические и электронные параметры изученных лигандов.
2. В ряду 1,3,5-диазафосфоринанов впервые показано, что:
  - 1,3,5-диазафосфоринаны реагируют с бораном, образуя в избытке последнего соответствующие комплексы в которых координация осуществляется со всеми донорными центрами молекулы (атомы P и N). В зависимости от заместителей у атома азота эти комплексы могут распадаться как с потерей одной из  $BH_3$  групп, так и с восстановительным разрывом связей N-C.
  - 1,3,5-диазафосфоринаны образуют исключительно P-комплексы с широким кругом соединений переходных металлов подгрупп меди, никеля и хрома. Установлено, что в случае центральных ионов с октаэдрической и плоско-квадратной конфигурацией реализуются исключительно *цис*-структуры. На основании расчетов конических углов этих циклических лигандов сделан вывод, что в преобладающей конформации "кресло" с экваториальной ориентацией связи P-M их можно отнести к лигандам малого стерического объема.
3. Найдены необычные темплатные превращения 5-п-толуидинометил-1,5-ди-п-толил-1,3,5-диазафосфоринанов, приводящие к образованию новых бидентатных дифосфиновых лигандов в координационной сфере переходного металла.
4. Впервые синтезированы шестичленные гетероциклы – 1,3,5-азадифосфоринаны, представляющие собой новый класс лигандов с двумя атомами фосфора в геминальном положении. Установлено, что бидентатные 1,3,5-азадифосфоринаны стереоспецифично образуют биядерные комплексы, в которых оба мостиковых дифосфиновых лиганда представляют собой одинаковые стереоизомеры. Показано, что включение донорных атомов в циклическую систему ограничивает ее способность образовывать хелатные структуры. Найдено, что 1,3,5-диазафосфоринаны образуют не хелатные, а малоустойчивые биядерные

комплексы, в которых с атомом переходного металла координируются одновременно как атом фосфора, так и атом азота гетероцикла.

5. Разработаны методы синтеза ряда ранее не описанных Р,Р-комплексов 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов (L) с переходными металлами: *цис*-[MLCl<sub>2</sub>], [ML<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> и *транс*-бидерные [MLCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Показано, что
  - реализация *цис*- или *транс*-расположения лигандов относительно центрального иона переходного металла зависит от условий синтеза комплексов. *Транс*-бидерные комплексы являются продуктами кинетического, тогда как *цис*-комплексы - продуктами термодинамического контроля;
  - Включение атомов фосфора в восьмичленный цикл приводит к искажению конфигурации центрального иона при образовании хелатных комплексов, что проявляется, например, в "искривлении" связей Pt-P. Увеличение длины связи М-Р в комплексах 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов сопровождается увеличением степени искажения конфигурации центрального иона
6. На основе 4,6-дизамещенных 1,3,2,5-диоксборафосфоринанов синтезирован новый тип металлокомплексов, содержащих наряду с переходным металлом дополнительные центры с низколежащими вакантными орбиталями (атомы В(III)).
  - Установлено, что введение заместителей в α-положения относительно атома фосфора в шестичленный гетероциклический фосфиновый лиганд вызывает резкое увеличение стерических требований этого лиганда и приводит к реализации *транс*-конфигурации плоско-квадратных комплексов металлов подгруппы никеля.
  - Показано, что введение заместителей в α-положения относительно атома фосфора увеличивает лабильность связи Р-С, что проявляется в легком взаимопревращении стереоизомеров в комплексах и гидролизе этих связей с образованием комплексов вторичных и первичных фосфинов, что существенно ограничивает возможности использования геминальных кислородсодержащих гетероциклических фосфинов в координационной и металлорганической химии.
7. Разработаны методы конструирования водорастворимых фосфиновых лигандов – N-фосфинометилированных аминокислот (фосфиноаминокислот) с гетероциклическим фосфор-азот-содержащим скелетом на основе реакции конденсации первичных фосфинов с формальдегидом и аминокислотами. Установлено, что направление реакции конденсации определяется главным образом типом использованной аминокислоты. Антраниловая кислота дает исключительно ациклические бис(о-карбоксифениламинометил)фосфины, p-аминобензойная и 5-амино-изофталевые кислоты – соответствующие 1,5,3,7-диазадифосфациклооктананы, а природные оптически активные α-аминокислоты – хиральные водорастворимые фосфиноаминокислоты с 1,3,5-диазафосфоринановым скелетом. Показано, что фосфиноаминокислоты устойчивы в водных растворах к окислению и гидролизу, а их конформационное поведение схоже с поведением описанных ранее аминометилфосфинов с аналогичным гетероциклическим остовом.



8. Реакции комплексообразования фосфиноаминокислот с соединениями переходных металлов приводят к соответствующим водорастворимым металлокомплексам, в которых аминокислотный заместитель может участвовать в образовании Р,О- и N,О-хелатных структур.
9. Синтезированы первые представители нового типа водорастворимых металлосодержащих фосфиноаминокислот на основе ферроценометилфосфина и их трех ядерные комплексы, содержащие в своем составе два переходных металла различной природы.

**Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:**

1. Арбузов Б.А., Ерастов О.А., Никонов Г.Н., Карасик А.А. Синтез аммоний 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов. // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1986. - №7. - С.1641-1644.
2. Никонов Г.Н., Карасик А.А., Ерастов О.А., Арбузов Б.А. Синтез триэтиламмоний 1,4-дифенил-3-о-оксифенил-2,8,9-триокса-1-бората-4-фосфа-6,7-бензобикло[3.3.1]нонана. // Изв.АН СССР. Сер.хим.. - 1987. - №9. - С.2118-2120.
3. Никонов Г.Н., Балуева А.С., Карасик А.А., Литвинов И.А., Ерастов О.А., Арбузов Б.А., Наумов В.А. Реакции аммоний 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов с электрофильными реагентами. // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1988. - №1. - С.155-159.
4. Карасик А.А., Ерастов О.А., Арбузов Б.А. Реакции бис(α-оксиалкил)фосфинов с иминоборанами. // Изв.АН СССР, Сер.хим. - 1988. - №10. - С.2409-2411.
5. Никонов Г.Н., Карасик А.А., Ерастов О.А., Арбузов Б.А. Синтез Р,В-содержащих гетероциклов на основе бис(α, 2-дигидроксибензил)фенилфосфина. // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1989. - №4. - С.946-951.
6. Карасик А.А., Ерастов О.А., Арбузов Б.А. Реакции 1,3,5-диазафосфоринанов с бораном. // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1989. - №6. - С.1375-1379.
7. Arbuzov B.A., Nikonov G.N., Erastov O.A., Ignatyeva S.N., Balueva A.S., Karasik A.A. P,B-Containing heterocycles. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. - 1990. - V. 49/50. - P. 271-274.
8. Арбузов Б.А., Никонов Г.Н., Карасик А.А., Малова Е.В. Комплексы 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов с бораном. // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1990. - №5. - С.1120-1121.
9. Никонов Г.Н., Карасик А.А. Таутомерия аммоний 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов и их аналогов. // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1990. - №6. - С.1133-1139.
10. Карасик А.А., Малова Е.В., Никонов Г.Н., Арбузов Б.А. Синтез комплекса *trans*-(PhP(CH<sub>2</sub>NRCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh)PtCl<sub>2</sub>. // Изв.АН СССР, Сер.хим. - 1990. - №10. - С.2452-2453.
11. Арбузов Б.А., Никонов Г.Н., Карасик А.А., Малова Е.В. Комплексы 1,3,5-диазафосфоринана с солями Pt(II), Co(II), Ni(II) и Cu(I). // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1991. - № 1. - С.209-211.
12. Малова Е.В., Троепольская Т.В., Никонов Г.Н., Карасик А.А. Электрохимическое поведение 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов и их комплексов с Cu(I). // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1991. - №2. - С.358-361.



13. Карасик А.А., Никонов Г.Н., Арбузов Б.А., Мусин Р.З., Ефремов Ю.Я. Синтез и некоторые свойства 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов с разветвленным заместителем у атома бора. // Изв.АН СССР, Сер.хим. - 1991. - №3. - С.719-723.
14. Арбузов Б.А., Никонов Г.Н., Карасик А.А., Еникеев К.М. О-Комплексы 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов с солями меди (I) и серебра (I). // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1991. - №4. - С.906-912.
15. Карасик А.А., Никонов Г.Н., Арбузов Б.А., Еникеев К.М., Малова Е.В. Синтез и особенности строения комплексов 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринанов с солями Pt(II) и Pd(II). // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1991. - №10. - С.2309-2312.
16. Карасик А.А., Никонов Г.Н., Мусин Р.З., Ефремов Ю.Я. Комплексы 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринана и 1,3,5-диазафосфоринана с карбонилем молибдена. // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1992. - №1. - С.201-203.
17. Арбузов Б.А., Карасик А.А., Никонов Г.Н., Малова Е.В., Хадиуллин Р.Ш., Плямоватый А.Х., Еникеев К.М. Комплексы циклических аминометилфосфинов с солями Pt(II), Pd(II), Cu(I) и Ag. // Изв.РАН. Сер.хим. - 1992. - №2. - С.335-342.
18. Nikonov G.N., Karasik A.A., Malova E.V., Enikeev K.M. Aminomethylphosphine in Template Synthesis on Pt(II), Pd(II) and Hg(II). // Heteroatom Chem. - 1992. - Vol.3. - №4. - P.439-442.
19. Никонов Г.Н., Карасик А.А. Синтез и свойства триэтиламмоний 1,3,2,5-диоксaboraфосфоринана. // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1992. - №6. - С.1398-1405.
20. Khadiullin R.Sh., Karasik A.A., Plyamovaty A.Kh., Shagidullin R.R. FTIR-Spectroscopy study of the three-dimensional structure of 1,3,5-diazaphosphorinane complexes with transition metals. // J. Mol. Str. - 1993. - Vol.293 - P.85-88.
21. Карасик А.А., Никонов Г.Н., Литвинов И.А. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура комплекса *транс*-бис(4,6-ди-изо-пропил 2,5-дифенил-1,3,2,5-диоксaboraфосфоринан) дихлороплатины (II). // Изв. РАН. Сер.хим. - 1993. - №6. - С.1040-1044.
22. Карасик А.А., Бобров С.В., Никонов Г.Н., Литвинов И.А., Наумов В.А., Ахмадуллин А.Г. Изомерия металлокомплексов 1,3,5-диазафосфоринанов. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура конформационных изомеров комплекса *cis*-бис(1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринан)дихлороплатины (II). // Изв. РАН. Сер.хим. - 1993. - №9. - С.1650-1656.
23. Карасик А.А., Никонов Г.Н. Металлокомплексы гетероциклических фосфинов. Синтез и пространственное строение. // Журн.Общ.Химии.- 1993.- №12 - С.2775-2790.
24. Nikonov G.N., Balueva A.S., Karasik A.A., Litvinov I.A., Prokhorova S.R., Kataeva O.N. Structure and reactions of benzo-4-diphenylphosphino-2-phenyl-1,3,2-dioxaborinane. // Heteroatom.Chem. - 1994. - Vol.5. - №1. - P.43-49.
25. Карасик А.А., Никонов Г.Н., Докучаев А.С., Литвинов И.А. Молекулярная и кристаллическая структура [1,5-ди(п-толил)-3,7-дифенил-1,5,3,7-диазадифосфациклооктан](пиридин)иодомеди (I). // Координационная химия. - 1994. - Т.20. - №4. - С.300-303.

26. Георгиев И.О., Карасик А.А., Никонов Г.Н. Синтез комплекса *цис*-бис-Р,Р'- (триэтиламмоний 2,2,5-трифенил-1,3,2,5-диоксaborатафосфоринан) дихлороплатины (II). // Изв. РАН. Сер.хим. - 1994. - №4. - С.762-763.
27. Балужева А.С., Карасик А.А., Аюпова Э.И., Мусин Р.З., Никонов Г.Н. Синтез и свойства 4-дифенилфосфино-6-метил-2-фенил-1,3,2-диоксaborинана. // Журн. Общ.Химии. - 1994. - Т.64. - №11. - С.1792-1797.
28. Georgiev I.O., Karasik A.A., Nikonov G.N. Bis(o-carboxyphenylaminomethyl)-phenylphosphine - a novel hybriде ligand in coordination chemistry of transition metals. // XIII Int. Conf. on Phosphorus Chem.-ICPC. Jerusalem. July 16-21, 1995. - Abs. - P.107.
29. Писаревский А.П., Стручков Ю.Т., Карасик А.А., Никонов Г.Н., Бобров С.В., Литвинов И.А. Молекулярная и кристаллическая структура *цис*-бис(1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринан)дихлоропалладия (II). // Координационная химия. - 1995. - Т.21. - №3. - С.227-231.
30. Bobrov S.V., Karasik A.A., Nikonov G.N. Synthesis and behaviour in solutions of fivecoordinated platinum (II) complexes of 1,3,5-diazaphosphorinanes. // Symposium on Organic Chemistry. St-Petersburg, Russia. May 21-24, 1995. - Abst. - P.107.
31. Bobrov S.V., Karasik A.A., Nikonov G.N. 1,3,5-Diazaphosphorinanes on the Pt-group metal templates. Conformational behaviour of the heterocyclic ligands and stabilization of unusual coordination of Pt(II) ion. // XIII Int. Conf. on Phosphorus Chem.-ICPC. Jerusalem. July 16-21, 1995. - Abs. - P.106.
32. Бобров С.В., Георгиев И.О., Карасик А.А., Никонов Г.Н. Карбонилы Mo(0) и W(0) в комплексах с гетероциклическими фосфинами. // VI-Всероссийская конференция по металлоорганической химии. 25-29 сентября, 1995. Нижний Новгород. Тезисы докладов. - Т.1. - С.63.
33. Георгиев И.О., Карасик А.А., Нигмадзянов Ф.Ф., Никонов Г.Н. Металлокомплексы бис(о-карбоксифениламинометил)фенилфосфина. // Координационная химия. - 1995. - Т.21. - №3. - С.222-226.
34. Карасик А.А., Бобров С.В., Никонов Г.Н., Писаревский А.П., Литвинов И.А., Докучаев А.С., Стручков Ю.Т., Еникеев К.М. Комплексы 1,5,3,7-диазадифосфациклооктанов с солями платины (II). Молекулярная и кристаллическая структура *цис*(Р,Р'-1,5,3,7-тетрафенил-1,5,3,7-диазадифосфациклооктан)дихлороплатины (II) и бис(Р,Р'-1,5,3,7-ди-*п*-толил-3,7-дифенил-1,5,3,7-диазадифосфациклооктан)платины (II) дихлорида. // Координационная химия. - 1995. - Т.21. - №7. - С.574-584.
35. Карасик А.А., Бобров С.В., Никонов Г.Н., Еникеев К.М. Синтез и поведение в растворах необычного комплекса моногидрата дихлоротрис(1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринан)платины (II). // Координационная химия. - 1996. - Т.22. - №7. - С.547-549.
36. Bobrov S.V., Karasik A.A., Nikonov G.N. 1,3,5-Diazaphosphorinanes on the Pt-group metal templates. Conformational behaviour of the heterocyclic ligands and stabilization of unusual coordination of Pt(II) ion. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. - 1996. - Vol.111. - P.57.



37. Karasik A.A., Bobrov S.V., Naumov R.N., Nikonov G.N. 1,3,5-Azadiphosphorinanes - Novel binucleating ligands. // XI-Int.Conf. on Phosphorus Comp. - ICCPC-XI. Kazan, Russia. Sept. 8-13, 1996. - Abs. - P.246.
38. Карасик А.А., Бобров С.В., Никонов Г.Н., Литвинов И.А., Докучаев А.С. Комплексы 1,3,5-дигетерофосфоринанов с карбонилами молибдена(0) и вольфрама(0). Молекулярная и кристаллическая структура *цис*-бис(1,3,5-трифенил-1,3,5-диазафосфоринан)тетракарбонилмолибдена. // Координационная химия. - 1996. - Т.22. - №1. - С.38-44.
39. Nikonov G.N., Balueva A.S., Karasik A.A. Intramolecular interaction in heterocyclic phosphines.// Phosphorus, Sulfur and Silicon.- 1996.-Vol.109-110.-P.549-552.
40. Vasil'ev R.I., Georgiev I.O., Karasik A.A. The synthesis of new water soluble phosphine ligands on the basis of  $\alpha$ -amino acids. // Abs.XI-Int. Conf. on Chemistry of Phosphorus Compounds - ICCPC-XI, Kazan. Russia. Sept. 8-13, 1996. - Abs. - P.295.
41. Georgiev I.O., Karasik A.A., Nikonov G.N. Bis(*o*-carboxyphenylaminomethyl)-phenylphosphine - a novel hybride ligand in coordination chemistry of transition metals. // Phosphorus, Sulfur and Silicon. - 1996. - Vol.111. - P.133.
42. Загуменнов В.А., Карасик А.А., Никитин Е.В., Никонов Г.Н. Превращения 1,3-ди-пара-толил-5-толуидинометил-1,3,5-диазафосфоринана, инициируемые электрохимическим окислением на стеклоуглеродном электроде. // Изв.АН СССР. Сер.хим. - 1997. - №6. - С.1202-1205.
43. Карасик А.А., Бобров С.В., Васильев Р.И., Наумов Р.Н, Попова Л.В., Синяшин О.Г. Гетероциклические фосфины в синтезе полиядерных комплексов переходных металлов. // Молодежный симпозиум по химии ФОС. Санкт-Петербург. 1-3 мая, 1997.-Тезисы докладов.- С.48.
44. Karasik A.A., Georgiev I.O., Vasil'ev R.I., Sinyashin O.G. A novel type of water-soluble chiral phosphines. synthesis of individual  $\pi$ - and  $\sigma$ -enantiomers of dikalium 1,3-di{phenyl(carboxylato)methyl}-5-phenyl-1,3,5-diazaphosphorinane. // XIV Int. Conf. on Phosphorus Chem.-ICPC. Cincinnati, Ohio. July 12-17, 1998. - Abs. - P.94.
45. Karasik A.A., Georgiev I.O., Vasiliev R.I., Sinyashin O.G. Synthesis of some novel water-soluble chiral phosphines. // Mendeleev Commun. - 1998. - С.140-141.
46. Карасик А.А., Бобров С.В., Ахметзянов А.И., Наумов Р.А., Никонов Г.Н., Синяшин О.Г. Синтез 1-*R*-3,5-дифенил-1,3,5-азадифосфоринанов и комплексы платины (II) и палладия (II) на их основе. // Координационная химия. - 1998. - Т.24. -№7. - С.530-535.
47. Bobrov S.V., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Heterocyclic phosphorus ligands in coordination chemistry of transition metals. // XIV Int. Conf. on Phosphorus Chem.-ICPC. Cincinnati, Ohio. July 12-17, 1998. - Abs. LT 5-11.
48. Карасик А.А., Георгиев И.О., Литвинов И.А., Никонов Г.Н., Синяшин О.Г. Синтез, молекулярная и кристаллическая структура комплекса дихлоро(*цис*-бис-дифенилборилоксиметил(ацетимидоил)фенил фосфин))платины (II). // Координационная химия. -1998. - Т.24. - №8. - С.617-622.
49. Карасик А.А., Попов К.А., Синяшин О.Г. Синтез и строение нового типа дифосфиновых лигандов - 1,3,6-азадифосфациклогептанов. // VII-Всероссийская



- конференция по металлоорганической химии. Москва. 6-11 сентября, 1999. - Тезисы докладов. - Т. II. - С. 79.
50. Загуменнов В.А., Карасик А.А., Никитин В.Е., Никонов Г.Н. Анодное окисление 1,3-ди-пара-толил-5-п-толуидинометил-1,3,5-диазафосфоринана. // Журн.общ.химии. - 1999. - Т.69. - №6. - С.923-927
  51. Bobrov S.V., Karasik A.A., Sinyashin O.G. Heterocyclic phosphorus ligands in coordination chemistry of transition metals. // Phosphorus, sulfur, silicon. - 1999. - Vol.144-146. - P.289-292.
  52. Karasik A.A., Georgiev I.O., Vasil'ev R.I., Sinyashin O.G. A novel type of water-soluble chiral phosphines. synthesis of individual rr- and ss-enantioisomers of dikalium 1,3-di{phenyl(carboxylato)methyl}-5-phenyl-1,3,5-diazaphosphorinane. // Phosphorus, sulfur, silicon. - 1999. - Vol.147. - P.977.
  53. Карасик А.А., Крашила А.В., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Черкасов В.К., Синяшин О.Г., Абакумов Г.А. Синтез, строение и свойства 3,6-ди-трет-бутил-о-бензосемихиноновых комплексов меди (I) с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктанами. // Изв. РАН, Сер.хим. - 2000. - №10. - С.1806-1812.
  54. Karasik A.A., Georgiev I.O., Sinyashin O.G., Hey-Hawkins E. Synthesis of novel water-soluble heterocyclic phosphino amino acids with bulky aromatic substituents on phosphorus. // Polyhedron. - 2000. - Vol.19. - P.1455-1459.
  55. Наумов Р.Н., Бобров С.В., Карасик А.А., Синяшин О.Г. Водорастворимые комплексы Pt(II) с хиральными фосфиноаминокислотами. // XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Ростов. 25-29 июня 2001. - Тезисы докладов. - С.343.
  56. Sinyashin O.G., Karasik A.A., Georgiev I.O., Bobrov S.V., Heinicke J., Hey-Hawkins E. Phosphino amino acids - novel type of water-soluble ligands for co-ordination chemistry of transition metals. // XV Int. Conf. on Phosphorus Chem.-ICPC. Sendai, Japan. July 29-August 3, 2001. - Program and Abstracts C06.
  57. Karasik A.A., Georgiev I.O., Musina E.I., Heinicke J., Sinyashin O.G. Synthesis of novel water-soluble linear and heterocyclic phosphino amino acids from 2-phosphanylphenols or 2-phosphanylphenolethers, formaldehyde and amino acids. // Polyhedron. - 2001. - Vol.20. - P.3321-3331.
  58. Кузнецова Л.С., Мустафина А.Р., Карасик А.А., Хей-Хокинс Е., Дице Ф., Синяшин О.Г. Исследование комплексообразования никеля (II) с новыми фосфиноаминокислотами на основе гетероциклических третичных фосфинов в водном растворе.// XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Ростов. 25-29 июня 2001. Тезисы докладов, С.280.
  59. Karasik A.A., Naumov R.N., Balueva A.S., Kuznetsov R.M., Sinyashin O.G., Belov G.P., Novikova H.V., Cherkasov V.K., Hey-Hawkins E. Novel hybrid ligands with a 1,5-diaza-3,7-diphosphacyclooctane ring.// VI Conference Mechanism of Catalytic Reactions. Moscow, October 1-5, 2002. - Abstracts.- V.1.-P. 136-137.
  60. Karasik A.A., Sinyashin O.G., Heinicke J., Hey-Hawkins E. Phosphino amino acids - novel type of water-soluble ligands for co-ordination chemistry of transition metals. // Phosphorus, sulfur, silicon. - 2002. - Vol.177. - P.1469-1471.

61. Karasik A.A., Naumov R.N., Sommer R., Sinyashin O.G., Hey-Hawkins E. Water-soluble aminomethyl(ferrocenylmethyl)phosphines and their trinuclear transition metal complexes. // Polyhedron. - 2002. -- Vol.21. - P.2251-2256.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'A. Karasik', written in a cursive style.